

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA



TESIS DOCTORAL

**Recuperación de hidrógeno de mezclas gaseosas mediante
un proceso PSA**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

Pablo Brea Prieto

DIRECTORES

José Antonio Delgado Dobladez
Vicente Ismael Agueda Maté

Madrid, 2018

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA



**RECUPERACIÓN DE HIDRÓGENO DE MEZCLAS
GASEOSAS MEDIANTE UN PROCESO PSA**

TESIS DOCTORAL

PABLO BREA PRIETO

TUTORES

JOSÉ ANTONIO DELGADO DOBLADEZ

VICENTE ISMAEL ÁGUEDA MATÉ

MADRID

2017

D. JOSÉ ANTONIO DELGADO DOBLADEZ, PROFESOR TITULAR DEL DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA, Y V. ISMAEL ÁGUEDA MATÉ, PROFESOR CONTRATADO DOCTOR DEL DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA

CERTIFICAN:

Que el presente trabajo de investigación titulado “RECUPERACIÓN DE HIDRÓGENO DE MEZCLAS GASEOSAS MEDIANTE UN PROCESO PSA” constituye la Tesis Doctoral que presenta el ingeniero químico D. Pablo Brea Prieto para optar al grado de Doctor, y que ha sido realizada en los laboratorios del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad Complutense de Madrid bajo nuestra dirección.

Y para que así conste, firmamos el presente certificado en Madrid a 20 de abril de 2017

D. José Antonio Delgado Dobladez

D. V. Ismael Águeda Maté

Índice

1 Resumen/Summary	- 13 -
2 Introducción.....	- 21 -
2.1 Marco actual	- 23 -
2.1.1 El hidrógeno, obtención y aplicaciones	- 23 -
2.1.2 Tecnologías de purificación de hidrógeno.....	- 27 -
2.2 Fundamentos de adsorción.	- 29 -
2.3 Equilibrio de adsorción	- 32 -
2.3.1 Modelos de isoterma de adsorción de gases puros	- 33 -
2.3.2 Modelos de isoterma de adsorción de mezcla de gases	- 37 -
2.4 Calor de adsorción	- 41 -
2.5 Cinética de adsorción.....	- 43 -
2.5.1 Difusión en macroporos	- 45 -
2.5.2 Difusión en microporos	- 48 -
2.5.3 Modelo Linear Driving Force. (LDF)	- 48 -
2.6 Adsorción en lecho fijo	- 50 -
2.7 Procesos de purificación con ciclos de adsorción de mezclas gaseosas-	56
-	
2.7.1 El ciclo PSA	- 58 -
2.7.2 Ciclo Skarstrom	- 62 -
2.8 El proceso PSA de purificación de H ₂ a partir de gas procedente de un SMR.....	- 65 -
2.9 Materiales adsorbentes.	- 67 -
2.9.1 Carbón activado.....	- 68 -
2.9.2 Zeolitas.....	- 70 -
2.9.3 Intercambio iónico en zeolitas.....	- 74 -
2.9.4 Metal Organic Frameworks (MOF's).....	- 75 -

3 Materiales y métodos	- 81 -
3.1 Materiales	- 83 -
3.1.1 Gases de análisis	- 83 -
3.1.2 Sólidos adsorbentes.....	- 83 -
3.1.3 Síntesis de las zeolitas de intercambio iónico	- 84 -
3.2 Técnicas de caracterización	- 85 -
3.2.1 Isotherma de N ₂	- 85 -
3.2.2 Porosimetría de Hg	- 85 -
3.2.3 Fluorescencia de Rayos X (FRX)	- 85 -
3.2.4 Microscopía electrónica de barrido.....	- 86 -
3.2.5 Difracción de Rayos X (DRX)	- 86 -
3.3 Instalaciones experimentales	- 87 -
3.3.1 Instalación de pulsos de adsorción en carbón activado.....	- 87 -
3.3.2 Instalación de pulsos de adsorción con zeolitas.....	- 88 -
3.3.3 Instalación experimental de curvas de rotura.....	- 89 -
3.3.4 Instalación experimental PSA	- 91 -
3.4 Procedimientos experimentales.....	- 93 -
3.4.1 Experimentos de pulsos de adsorción de carbón BPL.....	- 93 -
3.4.2 Experimentos de pulsos de adsorción de zeolitas.....	- 93 -
3.4.3 Experimentos de curva de rotura	- 94 -
3.4.4 Experimentos de ciclos PSA	- 95 -
4 Modelos matemáticos	- 105 -
4.1 Modelo matemático de los pulsos de adsorción.....	- 107 -
4.2 Modelo matemático de curvas de rotura.....	- 113 -
4.3 Modelo matemático de ciclos PSA	- 120 -
5 Resultados.....	- 127 -
5.1 Caracterización de sólidos	- 129 -
5.1.1 Porosimetría de Hg	- 129 -
5.1.2 Porosimetría de N ₂	- 132 -

5.1.3 Fluorescencia de Rayos X (FRX)	- 135 -
5.1.4 Difracción de Rayos X (DRX)	- 137 -
5.1.5 Microscopía electrónica de barrido.....	- 138 -
5.2 Resultados pulsos de adsorción.....	- 139 -
5.2.1 Pulsos de adsorción en carbón BPL	- 139 -
5.2.2 Pulsos de adsorción con los adsorbentes CaX y MgX.....	- 148 -
5.3 Resultados de curvas de rotura	- 162 -
5.3.1 Determinación del volumen muerto de la instalación de curvas de rotura.....	- 162 -
5.3.2 Curvas de rotura de compuestos puros	- 165 -
5.3.3 Curvas de rotura de mezcla multicomponente	- 192 -
5.4 Experimentos y simulación de ciclos PSA	- 199 -
5.4.1 Volumen muerto de la instalación PSA	- 202 -
5.4.2 Experimentos PSA con carbón activado	- 207 -
5.4.3 Experimentos PSA con adsorbente UTSA-16.....	- 221 -
5.4.4 Experimentos PSA con adsorbente CaX	- 228 -
5.5 Recomendaciones.....	- 234 -
6 Conclusiones	- 239 -
7 Bibliografía	- 247 -
8 Nomenclatura	- 261 -
9 Anexo	- 267 -

1 Resumen

Resumen

El presente trabajo se ha realizado en el grupo de investigación de Catálisis y Procesos de Separación (CyPS) del Departamento de Ingeniería Química perteneciente a la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid.

La investigación llevada a cabo durante la realización de esta tesis doctoral está enmarcada en el campo de la purificación de hidrógeno procedente de mezclas gaseosas mediante un proceso cíclico de PSA (Pressure Swing Adsorption). El estudio se ha centrado en mezclas en las que el H_2 es el compuesto mayoritario y cuyas principales impurezas son CH_4 , CO y CO_2 .

El hidrógeno es un compuesto que tiene una gran cantidad de aplicaciones en el campo de la industria y la tecnología. Se emplea en una enorme cantidad de procesos diferentes en el sector petroquímico, donde el hidrógeno juega un papel esencial en el reformado de moléculas diferentes procedentes del petróleo. El reformado cumple una serie de objetivos como mejorar el rendimiento de productos destinados al consumo (gasolinas, diésel), o la eliminación de grupos o átomos en la molécula, altamente nocivos para el medio ambiente (hidrodesulfuración, hidrodesnitrogenación).

Por otro lado, la economía energética a día de hoy está cimentada sobre la industria de los combustibles fósiles (carbón, petróleo y gas natural). Su aprovechamiento mediante la combustión conduce a la emisión ininterrumpida de gases efecto invernadero (principalmente CO_2) a la atmosfera. Esto ha provocado un impacto medioambiental por el cual se ha tomado consciencia de la necesidad de corregir el nivel de emisión de estos gases. Una vía para conseguir dicho objetivo consiste en el empleo de fuentes de energía alternativas. En este sentido se ha encontrado en el hidrógeno una opción prometedora como combustible o vector energético.

Esta situación ha provocado que la demanda de hidrógeno, como su producción estén aumentando de forma anual: un 3.5 % en volumen de producción destinado al sector petroquímico [1], y un aumento del 2.3 % destinado al sector

energético [2]. Esto ha impulsado la investigación, el desarrollo y la mejora de técnicas de obtención y purificación de hidrógeno.

A pesar de que existen numerosas tecnologías para la producción de hidrógeno, la de mayor implantación utiliza gas natural, presente en los yacimientos petrolíferos como materia prima. Se denomina proceso SMR por sus siglas en inglés (Steam Methane Reforming). Consiste en la oxidación de metano con vapor de agua, lo que da lugar a una mezcla gaseosa que contiene principalmente H_2 y CO_2 , además de CH_4 sin reaccionar y CO. La purificación del H_2 obtenido se lleva a cabo debido a la necesidad de obtener un producto de pureza elevada, bien sea para su comercialización o por otros motivos, como la importancia de reducir la concentración de CO a un nivel de ppm, ya que supone en algunos casos un veneno para los catalizadores.

El proceso de purificación que más se utiliza para la recuperación del hidrógeno de la mezcla que se obtiene tras el SMR es el proceso PSA, que es una operación unitaria de separación basada en la adsorción. El ciclo PSA consiste en la separación del hidrógeno reteniendo las impurezas que lo acompañan en un lecho de partículas adsorbentes. La clave del proceso reside en la influencia que la presión tiene sobre el proceso de adsorción.

La optimización de los procesos PSA mediante el diseño se ha potenciado enormemente gracias a las herramientas de modelización matemática, con las que se consigue simular el rendimiento del ciclo y estimar las variables de operación. Esta información es muy valiosa a la hora de construir las unidades de PSA con el menor coste posible.

El objetivo de esta tesis doctoral ha sido la validación de una herramienta de simulación desarrollada en el grupo CyPS capaz de resolver un modelo matemático que alberga todos los fenómenos que se dan durante un ciclo PSA: balance de materia, de calor y cantidad de movimiento. El modelo también incluye los fenómenos de equilibrio y de cinética de adsorción. Para ello se ha llevado a cabo una serie de experimentos con los que se han obtenido la información necesaria para diseñar un ciclo de PSA. Con la herramienta de simulación se han reproducido experimentos de PSA realizados en el laboratorio.

Los sólidos con los que se ha trabajado han sido los siguientes:

- Carbón activado BPL. Su uso está muy extendido en el campo de la adsorción. Se emplea como sólido adsorbente en los procesos PSA de purificación de hidrógeno.
- Zeolitas X intercambiadas con Ca y Mg. Las zeolitas se conocen por su capacidad de adsorción de impurezas que acompañan al hidrógeno en las mezclas gaseosas procedentes de un proceso SMR. Se ha estudiado el efecto que tiene la sustitución de los cationes de Na de la zeolita por cationes de Ca y de Mg en la adsorción de dichas impurezas.
- UTSA-16. Este sólido adsorbente consiste en un adsorbente de naturaleza órgano metálica, MOF por sus siglas en inglés (Metal-Organic Framework). Se ha incluido en el estudio ya que es un sólido adsorbente capaz de retener las impurezas de un proceso SMR y no se ha probado su rendimiento con anterioridad en procesos PSA de purificación de hidrógeno.

El trabajo realizado se ha separado en diferentes secciones:

- Caracterización de los sólidos adsorbentes: Se han realizado diversos análisis con los que se han caracterizado los sólidos estudiados y se ha estudiado su estructura porosa. Los estudios realizados han sido: porosimetría de Hg y porosimetría de N₂ (Análisis BET) para determinar respectivamente la naturaleza macroporosa y microporosa de los sólidos estudiados, Microscopía Electrónica de barrido (SEM) con lo que se han obtenido imágenes de los extrudados de zeolita X y UTSA-16, Fluorescencia de Rayos X (FRX) para determinar el grado de intercambio iónico obtenido en las zeolitas y Difracción de Rayos X (DRX) para obtener el patrón de difracción de la estructura cristalina de las zeolitas CaX y MgX.
- Estudios de pulsos de adsorción: Se han realizado experimentos de pulsos de adsorción en los que se estudia la dispersión de un volumen de gas determinado a su paso por un lecho de adsorción. Los gases estudiados han sido H₂, N₂, CH₄, CO y CO₂. El objetivo es obtener la constante difusional en de la fase adsorbida y la constante de Henry en los adsorbentes estudiados a

partir del ajuste de los resultados experimentales con el modelo matemático resuelto con la herramienta de simulación.

- Experimentos de curvas de rotura: Se han realizado experimentos de adsorción en lecho fijo de compuestos puros (N_2 , CH_4 , CO y CO_2) con los que se han obtenido las isothermas de adsorción. Los resultados obtenidos se han ajustado al modelo de la isoterma de Langmuir.
- Modelado de curvas de rotura: Se han resuelto el modelo matemático para curvas de rotura con la herramienta de simulación con el objetivo de reproducir los experimentos y así conocer la dinámica de adsorción en lecho fijo.
- Estudios de la adsorción multicomponente: De la misma manera que los experimentos de curvas de rotura de compuestos puros, se han obtenido las curvas de rotura de una mezcla multicomponente. De esta manera se ha obtenido la isoterma de adsorción multicomponente.
- Experimentos PSA: Se han realizado experimentos de PSA a escala de laboratorio con la mezcla de gas. Se han modificado diferentes condiciones de operación y se han calculado los rendimientos del ciclo con el objetivo de disponer de resultados experimentales en distintas condiciones.
- Modelado de los experimentos PSA: Se han obtenido los resultados de los ciclos PSA resolviendo el modelo matemático con el objetivo de validar la herramienta de simulación. Se ha buscado reproducir los parámetros de rendimiento del ciclo PSA y la evolución de distintas variables a lo largo del proceso.

Summary

This PhD work has been done in the CyPS group (Catalysis and Separation Processes Group). This group belongs to the Chemical Engineering Department at the Faculty of Chemical Sciences of the Complutense University of Madrid. It is based on a research study in the field of hydrogen purification by cyclic PSA (Pressure Swing Adsorption) processes. The study has focused on mixtures in which hydrogen is the main compound, with methane, carbon monoxide and carbon dioxide as its main impurities.

Today, natural gas present in oilfields provides our main source of hydrogen. The process by which hydrogen is obtained is called SMR (Steam Methane Reforming). This process involves the catalytic oxidation of methane through water vapour. This gives rise to a gas mixture that contains mainly hydrogen and carbon dioxide, as well as unreacted methane, and carbon monoxide. The purification of the hydrogen obtained is due to the need for a product of high purity, be it for commercialisation or for other reasons, such as the importance of reducing the concentration of CO at the ppm concentration level, since this can be a poison to catalysts in some cases.

The most commonly used purification process for the recovery of hydrogen from the mixture that is obtained after SMR is the PSA process, which is a separation operation based on adsorption. The PSA cycle consists in the purification of hydrogen from the mixture, retaining the impurities that accompany it in a bed of adsorbent particles. The key to the process lies in the influence of pressure on adsorption.

The optimization of PSA processes through design has improved enormously thanks to mathematical modelling tools. These simulation tools make it possible to obtain the operating variables that enable us to meet productivity objectives. This information is extremely valuable when building PSA units at the lowest possible cost.

A computer program simulation tool has been developed in the CyPS group. The program is able to solve a mathematical model that contemplates the phenomena that occur during a PSA purification process: mass, heat and momentum balance, and the phenomena of equilibria and kinetics of adsorption. For this purpose,

experimentation was carried out to obtain the necessary information to design a PSA cycle. PSA laboratory experiments were reproduced using the simulation tool.

The solids studied are:

BPL activated carbon, because it is widely used in the field of adsorption, and is used as a solid adsorbent in hydrogen purification PSA processes.

Zeolite X exchanged with Ca and Mg, where the adsorption of the different compounds of a gas mixture typical of an SMR process have been studied.

The UTSA-16 adsorbent, an MOF (Metal-organic framework) type adsorbent, which has not been previously studied in PSA processes and which has been proven as an adsorbent that is capable of retaining the typical impurities of a SMR type gas.

The work done can be separated into different sections:

- Characterization of the solid adsorbents,
- Adsorption pulse experiments, to study of the dispersion of a given volume of gas through a bed of adsorption,
- Breakthrough curve experiments with pure compounds, to obtain the single component adsorption isotherms. It has been also carried out breakthrough curve experiments with a multicomponent gas mixture. The objective was to study the influence a gas with a similar composition to a gas from an SMR process has on the adsorption process.
- PSA experiments at laboratory scale. Various operating conditions have been modified, and the cycle yields have been calculated, with the aim of obtaining experimental results in different conditions,
- Modelling of the PSA experiments; with the simulation tool, the mathematical model has been solved in order to reproduce the PSA experiments. We have studied the ability of the simulation tool to reproduce the same results obtained in experiments, thus validating this simulation tool.

2 Introducción

2.1 Marco actual

El trabajo realizado en esta tesis se enmarca dentro de las estrategias y tecnologías empleadas en la producción y purificación de hidrógeno. A continuación, se va a introducir de una manera resumida el estado actual, las causas y motivaciones que impulsan el desarrollo de las tecnologías destinadas a la producción de hidrógeno.

2.1.1 *El hidrógeno, obtención y aplicaciones*

Tradicionalmente el hidrógeno producido industrialmente ha estado dedicado a dos campos mayoritarios: la síntesis química y el hidrotratamiento en la industria petroquímica. Como reactivo en reacciones químicas el hidrógeno se utiliza como reductor en la saturación de enlaces, para romper moléculas orgánicas reduciendo su peso molecular mediante hidrogenación o en la síntesis de diferentes moléculas. El primer uso en cuanto a cantidad de hidrógeno consumida es para la síntesis de amoníaco, seguido de la síntesis de metanol [3]. En la industria petroquímica el hidrógeno interviene en multitud de procesos, ya sea para el reformado de derivados de petróleo o la reducción o ruptura de moléculas orgánicas.

En la década de los 90, la producción de hidrógeno experimentó un gran crecimiento como consecuencia del aumento de las restricciones sobre las emisiones de los compuestos procedentes de la combustión de la gasolina y el diésel [4]. Sucesivas normativas han ido incrementando estas restricciones [5, 6]. En España actualmente el contenido de azufre en la gasolina y el diésel no puede exceder de las 10 ppm [7] y el contenido máximo permitido de otras tantas sustancias contaminantes está legislado por la normativa europea [8].

A comienzos del siglo XXI el hidrógeno se empezó a vislumbrar como vector energético en respuesta a la misma problemática de la contaminación atmosférica. La combustión continuada de combustibles fósiles ha conducido a un impacto medioambiental causado por la presencia de gases de combustión, donde el mayoritario es el CO₂. El contenido energético del hidrógeno es comparable con el de los combustibles tradicionales (gasolinas, diésel, carbón y gas natural), y además su combustión no emite CO₂ ni derivados de azufre o nitrógeno [9]. Estas características

convierten al hidrógeno en un firme candidato como fuente de energía en sustitución de los combustibles fósiles.

Cada año se cifra en más de 50 millones de toneladas la producción de H_2 [10]. Su origen es muy diverso y actualmente las fuentes de obtención de hidrógeno son:

-Oxidación y/o reformado de hidrocarburos: esta tecnología progresivamente va reduciendo su peso ya que consiste en la obtención de hidrógeno a partir de la oxigenación parcial o ruptura de parafinas y compuestos cíclicos de carbono, dando lugar a moléculas insaturadas y compuestos aromáticos. A no ser que estos compuestos sean el objetivo del proceso y el hidrógeno sea un co-producto, este método de producción no es el más deseable ya que se obtienen compuestos cancerígenos [11].

- Reformado catalítico de metano (SMR): esta es la técnica mayoritaria de producción de hidrógeno en lo que a volumen de producto se refiere. El metano obtenido de los yacimientos petrolíferos se oxida con vapor de agua a alta temperatura lo que da lugar en última instancia a CO_2 e H_2 . Es un proceso intermedio desde el punto de vista de impacto ambiental: no genera compuestos peligrosos para la salud como pueden ser los hidrocarburos aromáticos o compuestos insaturados, pero emite CO_2 lo que no resuelve el problema de emisión de gases efecto invernadero

- Gasificación de carbón: este proceso de obtención de hidrógeno es muy similar al reformado de metano. La diferencia reside en que la gasificación de carbón da lugar a una mayor cantidad de compuestos contaminantes (aromáticos, compuestos de azufre y nitrógeno), que dependen del tipo de carbón que se emplea como materia prima. A pesar de esto, es una técnica muy implantada debido a la abundancia de este recurso en la naturaleza.

- Electrolisis del agua: consiste en la ruptura electrolítica del agua en oxígeno e hidrógeno. Para ello se requiere el uso de una corriente eléctrica por lo que cabe distinguir este proceso en función del origen fósil o no fósil de la

energía empleada. Es una técnica que ya se encuentra implantada a escala industrial para la producción de hidrógeno a día de hoy [12].

- Gasificación de biomasa: el concepto es el mismo que la gasificación del carbón, pero con la diferencia de que la materia prima es renovable. Este método aún se encuentra en desarrollo.

En Tabla 2.1 se muestran los diferentes métodos de producción de hidrógeno, las materias primas empleadas y el origen de la energía que se aplica en ellos.

Tabla 2.1. Métodos de producción de hidrógeno.

	Método	Materia prima	Energía consumida	Estado
Consumo de combustibles fósiles	SMR	Metano	Calor	Implantado
	Oxidación parcial	Naftas, GLP, Aceites, Grasas	Calor	Implantado
	Reformado catalítico	Parafinas, hidrocarburos cíclicos	Calor	Implantado
	Gasificación carbón	Carbón vegetal y/o animal	Calor	Implantado
	Electrolisis	Agua	Electricidad	Implantado
Ausencia de combustibles fósiles	Electrolisis	Agua	Electricidad (fuentes renovables)	Implantado
	Gasificación biomasa	Celulosa, residuos vegetales	Energías renovables	En desarrollo
	Fotolisis	Agua	Energía solar	En desarrollo

Se están planteando metas a largo plazo con el objetivo de alcanzar una dependencia energética basada en el consumo de fuentes de energía no emisoras de CO₂, como puede ser el H₂ (Figura 2.1). El desarrollo de nuevas tecnologías es por tanto necesario, ya que actualmente el coste de producción del hidrógeno a partir de

fuentes de energía renovables es muy elevado en comparación con el proceso que lidera la producción del hidrógeno, el SMR (Figura 2.2).

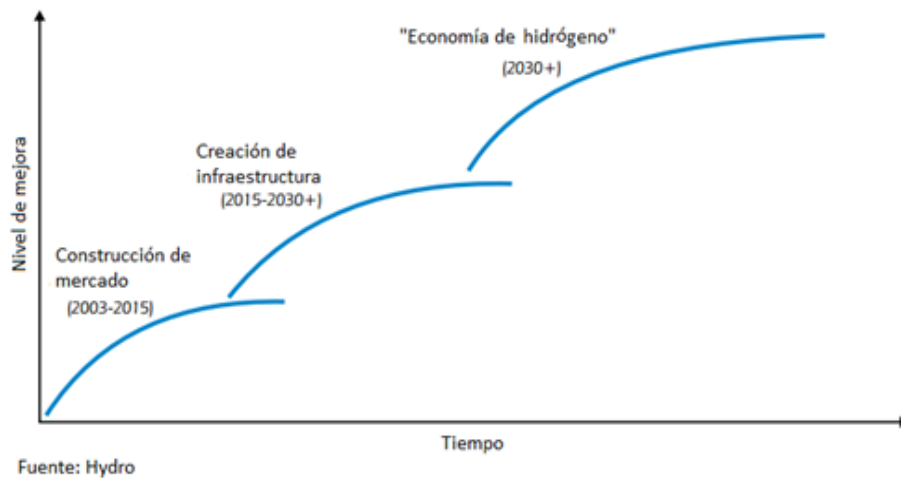
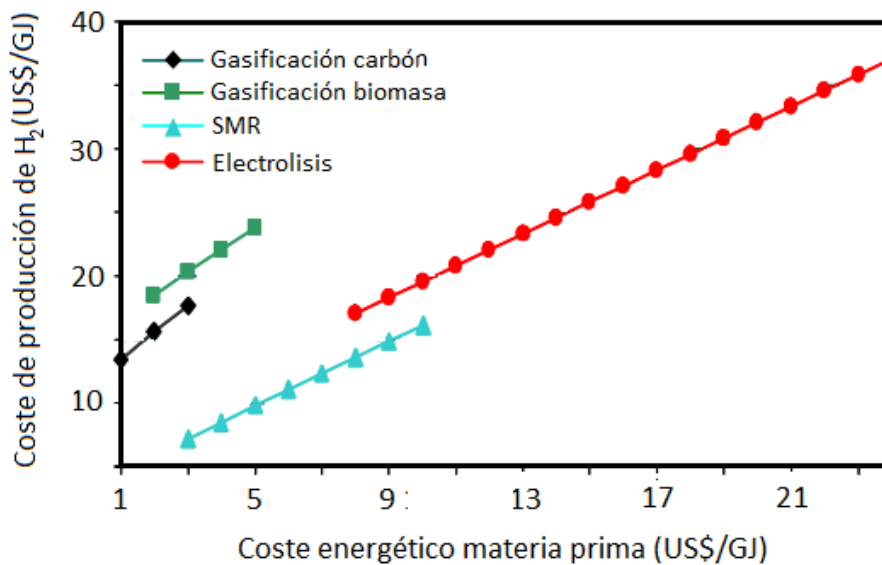


Figura 2.1. Previsión del desarrollo de la economía energética basada en el hidrógeno.



Fuente: IEA

Figura 2.2. Comparación de costes de producción de hidrógeno.

A día de hoy el volumen de energía consumida a partir del hidrógeno (sin distinguir si su origen es renovable o no) no es comparable con el uso de combustibles fósiles [13]. Aun han de pasar muchos años para establecer una dependencia energética donde no se dependa de la combustión de los recursos tradicionales.

2.1.2 Tecnologías de purificación de hidrógeno

Los procesos de producción de hidrógeno suelen dar lugar mezclas de compuestos en donde se encuentra el producto de interés. En este caso, en función del proceso de producción de hidrógeno utilizado, la corriente resultante tendrá un contenido en impurezas determinado. Si proviene de un proceso SMR se obtiene CH_4 , CO , CO_2 y H_2O . En el caso de la hidrólisis de agua se obtiene O_2 junto al H_2 . La oxidación parcial genera hidrocarburos acompañando al hidrógeno.

En la actualidad las tecnologías implantadas a un nivel industrial para la purificación de hidrógeno son la adsorción con ciclos PSA, la destilación criogénica y la separación con membranas [14].

- Adsorción con ciclos PSA: es la técnica de mayor implantación ya que es la más adecuada para tratar la mezcla gaseosa proveniente del proceso SMR. El proceso el PSA se denomina de esta forma por sus siglas en inglés (Pressure Swing Adsorption). La mezcla procedente del SMR se hace pasar a través de un lecho de partículas porosas que retienen las impurezas de la mezcla dejando pasar el hidrógeno. Se obtiene un hidrógeno de muy elevada pureza (99.999%) aunque la recuperación no es muy elevada (70-85%) [15].

- Destilación criogénica: este método de purificación aprovecha la diferencia entre los puntos de ebullición de los distintos compuestos que conforman la mezcla. El hidrógeno sale por el producto ligero ya que presenta la temperatura de ebullición más baja. Es un proceso con un consumo energético muy elevado ya que se requieren temperaturas muy bajas.

- Separación con membranas: esta tecnología está bien implantada y tiene buenas prestaciones en cuanto a costes de operación y de construcción de los equipos. Consiste en la separación del hidrógeno a través de una membrana permeable que impide pasar las impurezas. Esto es posible gracias a la diferencia entre la velocidad de difusión a través de la membrana de los diferentes compuestos Normalmente se emplean para tratar mezclas gaseosas

de hidrógeno con hidrocarburos y CO [16]. Las membranas son de naturaleza polimérica o inorgánica.

En conclusión, el tipo de proceso por el cual se obtiene el hidrógeno va a implicar una etapa de purificación posterior en donde las impurezas van a ser eliminadas. Dependiendo de qué impurezas haya presentes, la concentración de hidrógeno en la corriente que se va a tratar y el objetivo de concentración que se busca o requiere conseguir en el producto va a definir la técnica que se va a emplear.

No existe únicamente un tipo de proceso de separación para un único tipo de mezcla de la que se pretende recuperar el hidrógeno. Dependiendo de especificaciones como la concentración con la que llega el hidrógeno en la mezcla, la pureza con la que se pretende recuperar o la recuperación que se quiere alcanzar, existen diversas tecnologías orientadas a alcanzar distintos rendimientos a la hora de purificar el hidrógeno. La Tabla 2.2 presenta en conjunto las diferentes técnicas de purificación de hidrógeno que existen actualmente.

Tabla 2.2 Características y rendimiento de los principales procesos de purificación de oxígeno [17].

Método	Medio	Concentración de hidrógeno (%)		Recuperación de hidrógeno (%)	Impurezas principales
		Alimento	Producto		
Destilación criogénica	Agentes refrigerantes	30-90	90-98	95	CH ₄ , CO
Adsorción PSA	Sólidos adsorbentes	60-90	>99.999	70-90	Hidrocarburos, CO, CH ₄ , CO ₂ , H ₂ O
Membrana polimérica	Poliamida	70-95	85-99	85-95	Hidrocarburos, CO
Membrana Pd-Ag	Aleaciones Pd-Ag	>98	>99.9999	<99	N ₂ , O ₂ , CO, CO ₂

2.2 Fundamentos de adsorción.

En un sistema en el que se encuentran un sólido y un fluido (el cual puede ser gas o líquido) el contacto entre la superficie del sólido con las moléculas del fluido da lugar a interacciones que pueden estabilizar energéticamente a las moléculas de la fase fluida y adherirse a la superficie del sólido, al ocurrir esto parte de la energía de la molécula se emite hacia la fase fluida en forma de calor. La molécula retenida en la superficie del sólido se denomina adsorbato, el sólido se denomina adsorbente y el fenómeno por el cual una molécula migra de la fase fluida a la superficie del sólido se denominará adsorción (y por tanto la migración contraria se denomina desorción). La adsorción por tanto se trata de un fenómeno de superficie. Los adsorbentes son sólidos con una elevada porosidad lo que aumenta enormemente la superficie que disponen para contactar con el adsorbato. La cantidad retenida de adsorbato en los poros del sólido constituye una fase diferente a la mezcla fluida, se denomina fase adsorbida (Figura 2.3). La cantidad adsorbida depende de la temperatura del sistema y la concentración del compuesto en el alimento. Al compuesto susceptible de adsorberse presente en la fase fluida se denomina adsorbible.

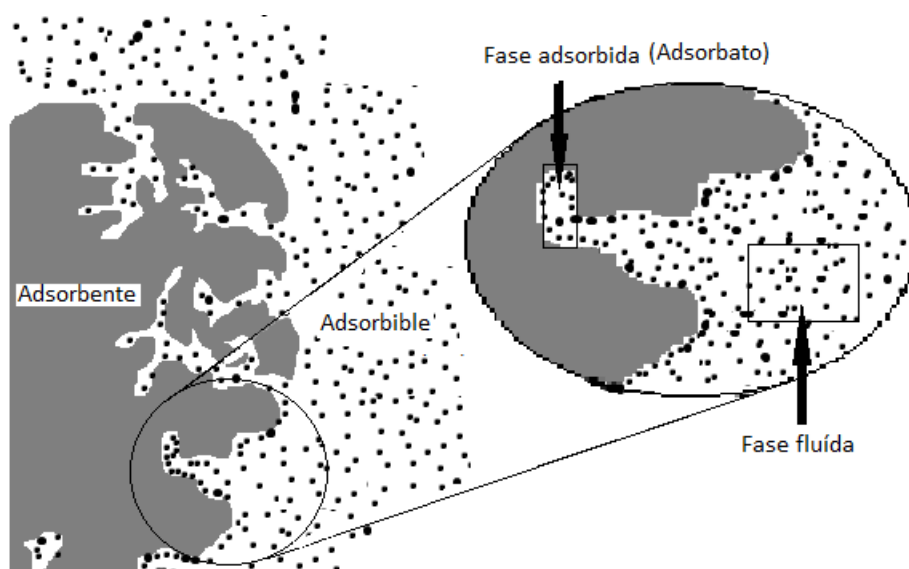


Figura 2.3. Esquema de un sistema adsorbato-adsorbente

A una temperatura fija la cantidad de adsorbato en la fase adsorbida será función únicamente de la concentración o presión del adsorbato. A esta relación se la denomina isoterma de adsorción. La isoterma de adsorción representa el equilibrio entre las moléculas de adsorbible que se encuentran en la fase fluida y las que se

encuentran en la superficie del sólido, la fuerza impulsora que provoca la adsorción (o desorción) es la desviación de este equilibrio [18]. En función de la cantidad de energía involucrada durante el proceso se reconocen dos tipos de adsorción diferentes: fisisorción y quimisorción. La diferencia entre ambas reside en que en la quimisorción hay intercambio de electrones entre la molécula de adsorbato y la superficie del sólido generándose enlaces atómicos mientras que la fisisorción son interacciones que no suponen modificaciones en la configuración electrónica de ningún elemento del sistema. En los procesos de purificación de gases es preferible que el sistema adsorbato–adsorbente esté regido por el mecanismo de la fisisorción, ya que son procesos donde interesa recuperar el adsorbato de los poros y regenerar el sólido para sucesivas adsorciones. La regeneración del adsorbente se consigue con la aplicación de la energía necesaria para sustraer al adsorbato de la fase adsorbida a la fase fluida. La fisisorción conlleva por tanto una inversión mucho menor de energía ya que no se requiere destruir un enlace químico por cada molécula que se pretende desorber.

La naturaleza de las interacciones que intervienen en la adsorción física son fuerzas de Van der Waals (dispersión–repulsión) e interacciones electrostáticas (o coulombicas) con la molécula de adsorbato (polarizabilidad, dipolo, cuadrupolo). Las fuerzas de Van der Waals siempre están presentes ya que son consecuencia de la proximidad de dos átomos o moléculas cualquiera. Las fuerzas electrostáticas están presentes cuando la superficie porosa tiene especies polares, como es el caso de las zeolitas, que poseen un gran contenido de agentes iónicos en su superficie. Aunque pueda ser una interacción muy débil, siempre hay cierto grado de polarización. Incluso el carbón activado, considerado un adsorbente no polar, posee grupos oxigenados capaces de generar interacciones electrostáticas.

Las fuerzas de Van der Waals de tipo dispersivo-repulsivo surgen por la proximidad de dos moléculas, una siendo el adsorbato y otra formando parte de la superficie del sólido. Esta aproximación provoca fuerzas de dispersión por las que la nube electrónica de la molécula sufre una fluctuación que se propaga a la molécula vecina, esto genera un momento dipolar que permite la atracción. La fuerza de dispersión fue determinada por London [19] donde la energía resultante, ϵ , es la fuerza

de adsorción entre dos átomos distanciados sus núcleos una distancia r , y es resultado de la suma de fuerzas de dispersión y repulsión:

$$\varepsilon(r) = \phi_D + \phi_R \quad [2.1]$$

En el caso de adsorbentes que tienen un campo eléctrico significativo en su superficie se puede dar la aparición de nuevas aportaciones a la fuerza de adsorción debido al potencial de polarización (ϕ_P), al potencial campo-dipolo (ϕ_D) y en el caso de moléculas con un cuadrupolo permanente al potencial campo-cuadrupolo (ϕ_Q). La magnitud de estas interacciones son función del campo eléctrico del adsorbente, la polarizabilidad del adsorbato en ϕ_P , el momento dipolar y el momento cuadrupolar en ϕ_D y ϕ_Q respectivamente. La energía de adsorción resultante es, por tanto:

$$\varepsilon(r) = \phi_D + \phi_R + \phi_P + \phi_{D'} + \phi_Q \quad [2.2]$$

Por esto, la energía de adsorción es mayor cuando, para una misma molécula de adsorbato, se emplean adsorbentes polares (zeolitas). O bien, en el caso de un adsorbente dado, se trabaja con moléculas con dipolos o cuadrupolos en su cobertura electrónica (como la molécula de CO_2) [20].

2.3 Equilibrio de adsorción

Como se ha indicado anteriormente, la fuerza impulsora que provoca la adsorción depende de la temperatura y de la concentración de adsorbible en la fase fluida. En el caso de que se trate de un gas, la concentración se puede representar mediante la presión parcial del compuesto en el gas:

$$q = f(P, T) \quad [2.3]$$

Donde q es la capacidad de adsorción, P es la presión del adsorbato y T la temperatura. Como se ha dicho anteriormente, la relación de la capacidad de adsorción con la presión parcial de adsorbible se estudia mayoritariamente a temperatura constante (isoterma de adsorción).

En 1940 Brunauer et col. [21] clasificaron las isothermas en cinco tipos como las que se muestran en la Figura 2.4.

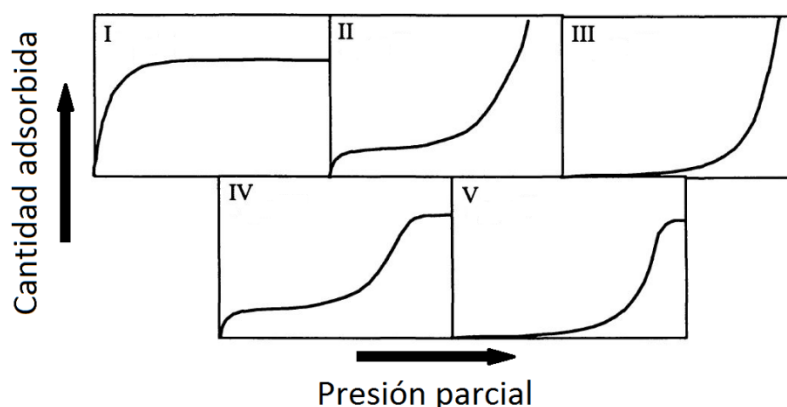


Figura 2.4. Los tipos de isoterma reconocidas de acuerdo a la clasificación de Brunauer et col.

Las isothermas Tipo I, II y IV se denominan isothermas favorables ya que la primera parte de la isoterma es donde aumenta más la capacidad de adsorción. Esto significa que partiendo de un adsorbente libre de adsorbato la capacidad de adsorción aumenta rápidamente con la concentración. Por otro lado, las de Tipo III y V se denominan desfavorables ya que no es hasta elevadas concentraciones donde la capacidad de adsorción comienza a manifestarse.

En los procesos de purificación de gases, cuando se busca separar un compuesto de una mezcla, conviene trabajar con adsorbentes que muestren una

adsorción favorable hacia dicho adsorbato, ya que no va a ser necesario alcanzar concentraciones demasiado elevadas de adsorbible para quedar retenido en el sólido. La forma de la isoterma de adsorción va a definir el grado de aprovechamiento del adsorbente en la operación de purificación.

Se han propuesto diversos modelos matemáticos capaces de reproducir la forma de las isothermas obtenidas. De esta forma se consigue predecir la capacidad de adsorción en base a unos pocos experimentos. Este tipo de isothermas se emplean para describir la adsorción de un compuesto puro, o bien la adsorción de varios compuestos cuando son alimentados juntos como una mezcla.

2.3.1 Modelos de isoterma de adsorción de gases puros

La necesidad de describir la isoterma de adsorción en función de las variables que influyen en el proceso de manera general ha sido siempre de mucha importancia. En un proceso de purificación se requiere conocer cuál va a ser el valor de la capacidad de adsorción durante las diferentes etapas que lo conforman. Es por ello que existen multitud de modelos para describir las distintas isothermas las cuales se formulan en base a tres aproximaciones teóricas diferentes [18]:

- *La aproximación de Langmuir*: Fue propuesta por Langmuir en 1918 [22] y está basada en un sistema dinámico donde el equilibrio se alcanza cuando la velocidad de condensación de adsorbato (adsorción) y la velocidad de evaporación (desorción) se igualan.

- *La aproximación de Gibbs*: Este tipo de isothermas se basan en las diferentes ecuaciones de estado, habiendo tantas posibles isothermas como ecuaciones de estado. Hay por tanto desde la ecuación de gases ideal, la ecuación del virial, la ecuación de Van der Waals, etc. Se trata de una isoterma que relaciona la presión superficial ejercida por la fase fluida (bidimensional), la superficie del sólido, el número de moles adsorbidos y el potencial químico.

- *La aproximación de Polanyi*: Publicada en 1918 por Polanyi [23] el sistema de adsorción se contempla como un gradiente de concentración de moléculas de

adsorbato desde la fase fluida hacia el sólido representado por niveles equipotenciales sobre la superficie que se corresponden con volúmenes específicos de adsorbato. Este modelo de isoterma tiene utilidad en la interpretación de la condensación capilar (llenado de poros).

Desde este punto de partida, el número de modelos de isothermas que se pueden encontrar en bibliografía es inmenso. Se pueden encontrar tanto con base teórica o bien formuladas empíricamente, con el objetivo de describir operaciones de adsorción de interés.

2.3.1.1 *Isoterma de Langmuir*

Aunque la isoterma de Langmuir es la más simple en su formulación se trata de la más empleada para definir una isoterma en procesos de adsorción física. El modelo predice la formación de una monocapa de adsorbente característica de las isothermas Tipo I habitual en las adsorciones físicas. Los supuestos que adopta la isoterma de Langmuir son:

- Las moléculas de adsorbato se fijan en centros de adsorción localizados y definidos.
- Cada centro de adsorción alberga una molécula de adsorbato.
- La superficie del adsorbente es energéticamente homogénea.
- No hay interacción entre moléculas de adsorbato vecinas.

El equilibrio se describe como la igualación de la velocidad de adsorción (R_{ads}) y de desorción (R_{des}). La velocidad de adsorción se describe como:

$$R_{ads} = \alpha v(1 - \theta) \quad [2.4]$$

Donde v es la frecuencia de colisión entre las moléculas y la superficie, α la probabilidad de fijación y θ el grado de recubrimiento. La frecuencia de colisión se define como:

$$v = \frac{P}{(2\pi mkT)^{0.5}} \quad [2.5]$$

La velocidad de desorción se escribe como:

$$R_{des} = \beta \theta \exp\left(\frac{\Delta H_{ads}}{RT}\right) \quad [2.6]$$

Donde β es la constante de velocidad de desorción y Q es la entalpía de adsorción. En el estado de equilibrio la Ecuación 2.4 y 2.6 se igualan dando lugar a:

$$\theta = \frac{bP}{1+bP} \quad [2.7]$$

$$b = \frac{\alpha}{\beta(2\pi mkT)^{0.5}} \exp\left(\frac{\Delta H_{ads}}{RT}\right) \quad [2.8]$$

La Ecuación 2.7 es el modelo de la isoterma de Langmuir. La constante b se denomina constante de Langmuir. Agrupando los términos de la Ecuación 2.8 que no se encuentran en la exponencial se obtiene una ecuación análoga a una de tipo Arrhenius:

$$b = b_0 \exp\left(\frac{\Delta H_{ads}}{RT}\right) \quad [2.9]$$

El término θ es el grado de recubrimiento alcanzado respecto a la capacidad máxima alcanzada al formarse la monocapa por lo que la Ecuación 2.7 se puede escribir:

$$q = q_{max} \frac{bP}{1+bP} \quad [2.10]$$

Donde q representa la capacidad adsorbida en función de la presión parcial de adsorbato P y q_{max} la capacidad máxima de adsorción.

La isoterma de Langmuir predice la capacidad de saturación q_{max} a presiones elevadas, en donde el denominador bP se hace muy grande y por tanto q es igual a q_{max} . Por otro lado, a presiones muy bajas el valor de bP es bajo en comparación con el término unidad del denominador y la isoterma se hace lineal:

$$\theta = \frac{q}{q_{max}} = bP \quad [2.11]$$

2.3.1.2 Ley de Henry. Isoterma lineal

Cuando la concentración de adsorbato de la fase fluida que entra en contacto con el adsorbente es lo suficientemente baja, las moléculas de la fase adsorbida se consideran aisladas totalmente de cualquier molécula de adsorbato vecina, y en este punto, la concentración de la fase adsorbida es linealmente proporcional a la concentración de la fase fluida. Esto ocurre siempre en la región de baja concentración de las isothermas tipo I y II. A la constante normalmente se la denomina constante de Henry debido a la analogía de la ley de Henry que relaciona la cantidad solubilizada en el agua en contacto con un gas [24].

La isoterma expresada en términos de presión parcial de adsorbato resulta en:

$$q = K_H P \quad [2.12]$$

Donde q es la capacidad de adsorción, P la presión de adsorbato en la fase fluida y K_H la constante de Henry. La constante depende de la temperatura de acuerdo a la ecuación de Arrhenius. La selectividad de un adsorbente entre dos adsorbatos se puede cuantificar con el cociente de la constante Henry de cada adsorbato [25].

2.3.1.3 Isoterma BET

Medir la cantidad adsorbida en la monocapa y relacionarla con el área de la molécula adsorbato conduciría a la estimación del área superficial, pero en la adsorción la formación de sucesivas capas sobre la monocapa ocurre antes de terminar de formarse ésta primera por lo que no sería una medida directa. En caracterización de catalizadores y adsorbentes una de las magnitudes de mayor importancia es el área superficial. Las isothermas de adsorción Tipo II describen la formación de capas adicionales sobre la primera capa (monocapa). Brunauer, Emmet y Teller [26] formularon un modelo de isoterma capaz de estimar esta magnitud a partir de una isoterma tipo II. Para ello se plantearon una serie de suposiciones:

- El valor de la entalpía de adsorción de la monocapa es la misma para las sucesivas capas.

- La relación entre velocidad de adsorción y desorción (α_i/β_i) es constante en cada capa.
- Cada molécula de una capa sirve de centro de adsorción para las moléculas de la capa siguiente.
- Mientras las moléculas de la monocapa conforman una fase adsorbida las de las sucesivas capas se comportan como un líquido saturado

La ecuación resultante de dichas suposiciones es:

$$\theta = \frac{q}{q_{max}} = \frac{b(P/P_S)}{(1-P/P_S)(1-(P/P_S)+b(P/P_S))} \quad [2.13]$$

Donde b es una constante, q_{max} la capacidad de la monocapa, P la presión parcial del adsorbato y P_S la presión de saturación a la temperatura de trabajo. Los valores de q_{max} y b se obtienen experimentalmente. Empleando los puntos experimentales de capacidad entre presiones de $0.05 < P/P_S < 0.3$ se puede deducir el valor de q_{max} y b mediante una representación lineal de la isoterma de BET. Este método se emplea mayoritariamente para la determinación de la superficie de sólidos porosos.

2.3.2 Modelos de isoterma de adsorción de mezcla de gases

En la práctica, en casi todos los casos, la corriente gaseosa que se va a tratar no va a ser de un compuesto puro y como mínimo consistirá en una mezcla binaria. La diferente afinidad del adsorbente por los distintos componentes de la mezcla va a determinar la efectividad del proceso de purificación. Es necesaria la formulación de modelos capaces de realizar una estimación lo más fiel posible de la adsorción de mezclas gaseosas, debido a que normalmente se miden las isotermas de cada compuesto puro. De todas formas, los modelos de adsorción multicomponente no alcanzan el nivel de predicción de los modelos de las isotermas puras. La dificultad en la modelización de una adsorción multicomponente se debe una gran cantidad de factores que influyen en el proceso de adsorción. Estos factores que son difíciles de

reproducir con rigurosidad en los modelos (interacciones adsorbato-adsorbato, competitividad entre distintos adsorbatos, etc.).

2.3.2.1 *Isoterma de Langmuir Extendido*

Las isothermas de Langmuir obtenidas a partir de la adsorción de compuestos puros se pueden emplear en la predicción de la adsorción de una mezcla de los mismos. Para ello se efectúa el mismo razonamiento que en la isoterma de Langmuir, en donde el equilibrio se describe como el punto en el que la velocidad de adsorción y desorción se iguala. La diferencia reside en que en la Ecuación 2.4, la fuerza impulsora tiene en cuenta también la capacidad adsorbida de los otros compuestos, en el caso de una mezcla binaria la velocidad de adsorción del compuesto 1 sería:

$$R_{ads,1} = \alpha_1 v (1 - \theta_1 - \theta_2) \quad [2.14]$$

y la velocidad de desorción se expresa de la misma forma que en la isoterma de Langmuir. En el equilibrio se igualan ambas velocidades por lo que la ecuación de la isoterma del compuesto 1 quedaría:

$$\theta_1 = \frac{b_1 P_1 (1 - \theta_2)}{1 + b_1 P_1} \quad [2.15]$$

Donde b_1 es la constante de Langmuir del compuesto 1, P_1 es la presión parcial del compuesto 1 en la mezcla y θ_1 y θ_2 son los grados de recubrimiento del compuesto 1 y 2 respectivamente. Con la ecuación análoga a la Ecuación 2.15, referida a θ_2 , la cantidad adsorbida del compuesto 1 se escribe en función de las constantes de Langmuir del compuesto 1 y 2:

$$\theta_1 = \frac{b_1 P_1}{1 + b_1 P_1 + b_2 P_2} \quad [2.16]$$

Para un caso de n componentes, la ecuación genérica para la isoterma de Langmuir Extendido queda:

$$\theta_i = \frac{q_i}{q_{max,i}} = \frac{b_i P_i}{1 + \sum_{j=1}^n b_j P_j} \quad [2.17]$$

La Ecuación 2.20 fue analizada por Kemball [27] y Broughton [28] y llegaron a la conclusión de que el modelo de Langmuir Extendido y sus suposiciones eran válidas cuando el valor de q_{max} de cada uno de los compuestos es el mismo. En adsorciones multicomponente este requisito nunca se cumple y las predicciones de la isoterma pueden llegar a desviarse acusadamente de los resultados experimentales.

En la práctica, con el objetivo de reproducir los resultados experimentales, se lleva a cabo una modificación sobre las constantes de Langmuir de los compuestos puros:

$$\theta_i = \frac{q_i}{q_{max,i}} = \frac{(b_i \eta_i) P_i}{1 + \sum_{j=1}^n (b_j \eta_j) P_j} \quad [2.18]$$

donde η intenta reproducir el efecto de las interacciones energéticas debido a la presencia de diferentes adsorbatos. El valor de η es adecuado para describir capacidades de adsorción experimentales a valores de θ moderados [18].

2.3.2.2 Modelo IAST

El modelo IAST (Ideal Adsorbed Solution Theory) es un modelo de adsorción para mezclas multicomponente. El modelo consiste en un conjunto de ecuaciones que permite calcular la cantidad adsorbida de cada compuesto de la mezcla en el equilibrio a partir de la isoterma de adsorción de Gibbs y la suposición del comportamiento ideal de la mezcla gaseosa. La isoterma de Gibbs considera los moles adsorbidos como una fase bidimensional que ejerce una presión superficial sobre un área del adsorbente. Para el caso de la isoterma, la adsorción en equilibrio se define:

$$A d\pi = n d\mu \quad [2.19]$$

Donde A es el área superficial, π la presión ejercida por la fase adsorbida para esa superficie, n el número de moles de la fase adsorbida y μ el potencial químico. Para el caso de una mezcla multicomponente la Ecuación 2.19 se transforma en:

$$A d\pi = \sum n_i d\mu_i \quad [2.20]$$

Considerando la adsorción en equilibrio y asumiendo un comportamiento ideal de la mezcla gaseosa, el potencial químico se describe:

$$d\mu = \frac{RT}{P} dP \quad [2.21]$$

Aplicando la Ecuación 2.21 a la Ecuación 2.19, se obtiene la Ecuación 2.22 que sirve para calcular la presión superficial del compuesto i en equilibrio, a partir de su isoterma de adsorción a la presión de equilibrio:

$$\frac{\pi_i A}{RT} = \int_0^{P_i^0} \frac{q_i^0}{p} dp \quad [2.22]$$

Donde q_i^0 es la cantidad adsorbida del compuesto i si la presión p_i^0 fuera igual a la presión total a la que se encuentra la mezcla multicomponente. Para una mezcla ideal de i compuestos, la relación entre la presión parcial de un compuesto en la fase gas y en la fase adsorbida se describe por la ley de Raoult:

$$Py_i = P_i^0(\pi)x_i \quad [2.23]$$

$$\sum y_i = 1 \quad \sum x_i = 1 \quad [2.24]$$

La cantidad total adsorbida en la mezcla se relaciona con la cantidad adsorbida de cada compuesto y su fracción molar:

$$\frac{1}{q_t} = \sum \frac{x_i}{q_i^0} \quad [2.25]$$

Con las Ecuaciones 2.22, 2.23, 2.24 y 2.25 se puede deducir la cantidad adsorbida de la mezcla a partir de las isotermas de adsorción puras de los compuestos.

2.4 Calor de adsorción

Durante el proceso de adsorción, la transición de una molécula de adsorbato de la fase fluida a la fase adsorbida se produce porque la molécula alcanza un contenido energético más estable, emitiendo parte de su energía al exterior. Por ello la adsorción es exotérmica y la desorción endotérmica.

En la literatura se encuentran múltiples estudios de la variación de la energía de adsorción en diferentes sistemas adsorbato-adsorbente ya que su valor normalmente no es constante con el grado de recubrimiento del adsorbente. En la Figura 2.5 se observa que la energía de adsorción puede variar, y en algunos casos de manera muy acusada con el grado de recubrimiento como en el caso del sistema $\text{H}_2\text{O}-\text{LiX}$.

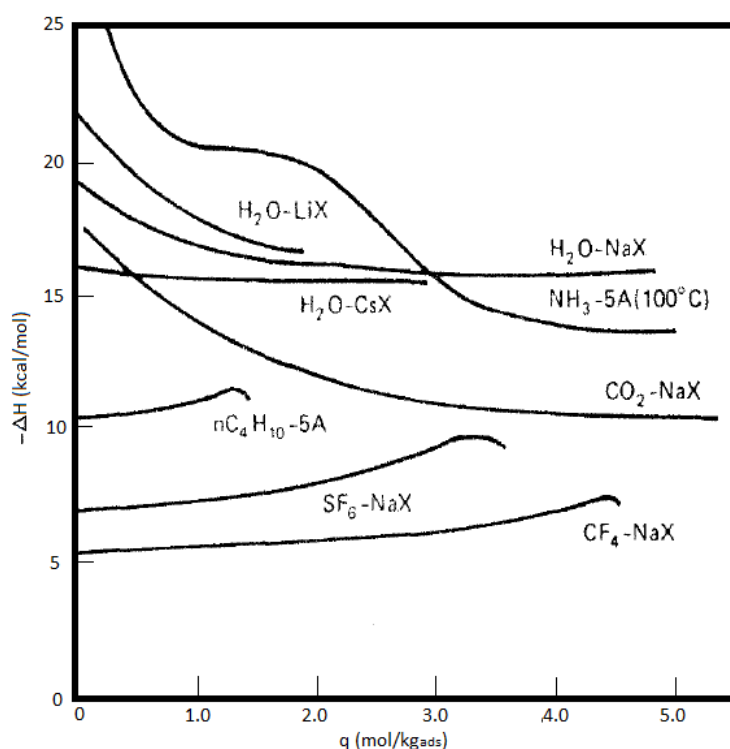


Figura 2.5 Variación de la entalpía de adsorción con el grado de recubrimiento para diferentes sistemas adsorbato-adsorbentes zeolíticos [29]

Desde un punto de vista práctico, en los procesos de adsorción se estudia el calor de adsorción isotérico (Q_{st}) que consiste en el calor de adsorción en sistemas isotermos. Se obtiene de las isotermas de adsorción a diferentes temperaturas relacionándola con la constante de equilibrio. Para el caso de la isoterma de Henry y la

isoterma de Langmuir el calor isostérico se relaciona con la constante de equilibrio [30]:

$$Q_{st} = RT^2 \left(\frac{d \ln K}{dT} \right) \quad [2.26]$$

o bien:

$$K = K_0 \exp \left(Q_{st} / RT \right) \quad [2.27]$$

En el caso de la isoterma de Doble Langmuir el calor isostérico de adsorción se calcula en función de la concentración adsorbida de equilibrio para una concentración de adsorbato:

$$Q_{st} = \frac{1}{q} \int_0^q -R \frac{\partial (\ln p)}{\partial (1/T)} dq \quad [2.28]$$

2.5 Cinética de adsorción.

Si el equilibrio de adsorción se encarga de describir la cantidad de adsorbato que es capaz de retener el adsorbente cuando se alcanza el equilibrio, en el caso de la cinética de adsorción, lo que se describe son los mecanismos de transferencia de materia que llevan al adsorbato desde el seno de la fase fluida al centro de adsorción (Figura 2.6). En este recorrido la molécula de adsorbato ha experimentado los siguientes fenómenos de transporte:

- Difusión en la fase fluida: la molécula de adsorbible difunde a través de la fase fluida hasta la superficie externa de la partícula adsorbente.
- Transferencia a través de la capa límite: en los procesos de adsorción normalmente la resistencia de la capa límite es menor en comparación a la resistencia a la transferencia de materia en la partícula de adsorbente.
- Transferencia de materia en los poros: la molécula de adsorbible recorre la porosidad de la partícula. En función de la apertura del poro se distinguen macroporos y microporos.

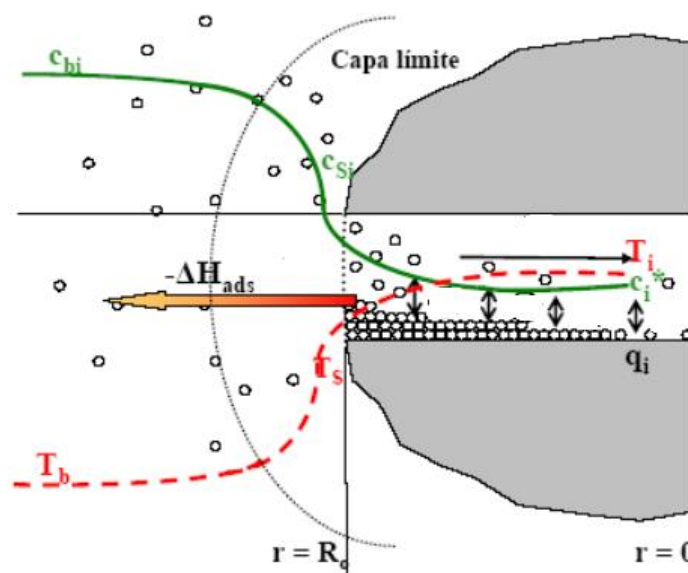


Figura 2.6. Cinética de adsorción en un sólido poroso

La transferencia de materia en el seno del fluido se denomina transferencia de materia externa. El mecanismo de transferencia de materia es la difusión molecular en donde la fuerza impulsora la produce la diferencia de concentración de adsorbible en el seno del fluido que se genera por la entrada en los poros del adsorbente.

Tanto la transferencia de materia externa como la capa límite en torno a la partícula de adsorbente no suelen controlar el proceso de transferencia por lo que nos centraremos en los procesos de transferencia de materia dentro de la partícula de adsorbente.

Una vez la molécula de adsorbato llega al sólido se da la transferencia de materia interna (en macroporos y microporos) y por último la adsorción en el centro de adsorción. Este último fenómeno se considera muy rápido en comparación con la velocidad de transferencia de materia interna [20]. El estudio de los mecanismos de transferencia de materia interna sirve para explicar la cinética de adsorción, ya que pueden llegar a controlar el proceso global de adsorción en los casos en que las limitaciones cinéticas sean lo suficientemente elevadas.

Las partículas de adsorbente presentan una distribución de tamaño de poro, por lo que se distinguen distintos tipos de poro en función del tamaño de su apertura: microporos (difusión interna) y macroporos (difusión externa). Los microporos son aquellos cuya apertura es de unos pocos Ångströms y en donde la transferencia de materia se rige por la concentración de la fase adsorbida, mientras que los macroporos, que son de mayor tamaño, la transferencia de materia está regida por la difusividad de la fase fluida [20].

Por ejemplo, en los procesos de adsorción en zeolitas, el mecanismo limitante es la transferencia de materia en microporos. Esto se debe a la estructura del adsorbente, en donde los centros de adsorción los conforman estructuras cristalinas (microporos) aglomerados en estructuras superiores (macroporos). La molécula de adsorbato al recorrer el entramado de microporos del adsorbente presenta energías de activación mayores al tener que atravesar poros de un diámetro muy inferior que durante la transferencia de materia en macroporos.

La manera de explicar la transferencia de materia tanto externa como interna parte de la Ley de Fick (Ecuación 2.29) donde el flujo molar (en este caso de adsorbato) se explica con la fuerza impulsora y una constante de proporcionalidad llamada constante o coeficiente de difusión.

$$J = D(C) \frac{dC}{dx} \quad [2.29]$$

Donde J es el flujo de mater, $D(C)$ es la constante de difusión y dC/dx es la fuerza impulsora que provoca la transferencia de materia.

El coeficiente de difusión es un coeficiente fenomenológico cuyo significado físico se corresponde con el mecanismo de difusión dominante. En literatura se pueden encontrar una gran cantidad de expresiones matemáticas que describen el coeficiente de difusión en diferentes sistemas [30].

2.5.1 Difusión en macroporos

La transferencia de materia a través de los macroporos ha sido ampliamente estudiada en literatura y se han descrito numerosos modelos de difusión. Atendiendo a la Ley de Fick, la fuerza impulsora está referida a la concentración en la fase fluida, que para sistemas en fase gas es la presión (o presión parcial de adsorbato en mezclas). El coeficiente de difusión en poros D_p se describe de acuerdo a la Ecuación 2.31:

$$J = D_p(C) \frac{dP}{dx} \quad [2.30]$$

$$D_p = \eta D_x \quad [2.31]$$

Donde η es el coeficiente de difusividad y D_x es el coeficiente del mecanismo (o mecanismos) de difusión dominante. El coeficiente de difusividad es función de la porosidad de partícula ε_p y la tortuosidad de los poros τ :

$$\eta = \frac{\varepsilon_p}{\tau} \quad [2.32]$$

En sistemas macroporosos los mecanismos dominantes en la difusión del adsorbible pueden ser:

- Difusión molecular
- Difusión Knudsen
- Difusión superficial

- Flujo convectivo

En la realidad un proceso difusional es resultado de la influencia de diversos mecanismos de difusión diferentes donde la dificultad reside en describir con exactitud la influencia y peso de cada uno. A continuación, se describen brevemente los principales mecanismos de difusión que pueden ser de interés.

2.5.1.1 Difusión molecular

Cuando la difusión en macroporos es descrita por el coeficiente de difusión molecular se está indicando que dominan las colisiones entre moléculas de adsorbato entre si sobre las colisiones con las paredes de los poros. El coeficiente de difusión puede calcularse con la ecuación de Chapman y Enskog. Para una mezcla de compuestos 1 y 2:

$$D_m = \frac{0.00158T^{3/2} \sqrt{\left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2}\right)}}{P\sigma_{12}^2\Omega(\varepsilon/kT)} \quad [2.33]$$

Donde M_1 y M_2 son las masas moleculares, P es la presión total, σ_{12} es el diámetro de colisión, y Ω es una función de ε/kT donde ε es la energía de enlace entre los compuestos 1 y 2 del potencial de Lennard-Jones, k es la constante de Boltzman y T la temperatura.

2.5.1.2 Difusión Knudsen

La difusión Knudsen es la que se emplea para describir mecanismos de difusión donde las colisiones más frecuentes se dan entre las moléculas de adsorbible y las moléculas o átomos que constituyen la pared porosa del adsorbente. Esto se da cuando la presión de la fase fluida es muy baja o el tamaño de los macroporos es lo suficientemente pequeño. El coeficiente de difusión se puede calcular empleando la siguiente ecuación:

$$D_K = \left(\frac{2}{3}\right) \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} r_p \quad [2.34]$$

Donde r_p es el radio de poro y M la masa molecular del adsorbato.

En el caso en el que la difusión no está dominada de manera clara por uno de estos dos mecanismos el coeficiente de difusión se obtiene de la Ecuación de Bosanquet:

$$\frac{1}{D} = \frac{1}{D_m} + \frac{1}{D_K} \quad [2.35]$$

Aunque la Ecuación 2.35 supone que la influencia de cada mecanismo de difusión es equivalente suele ser una buena aproximación [30].

2.5.1.3 *Difusión superficial*

Existen condiciones en las cuales se puede dar el fenómeno de la difusión superficial. Ésta consiste en la migración de moléculas de adsorbato hacia el interior del poro no a través de la fase fluida si no que se transporta sobre la pared. En este caso la fuerza impulsora no es función de la concentración de adsorbato en la fase fluida si no que es función de la concentración de la fase adsorbida (Ecuación 2.36). Se trata de un proceso activado cuya energía de activación es inferior a la energía de desorción. Por tanto, al superar la barrera energética de la difusión superficial la molécula adsorbida en una región macroporosa saltará a otro centro de adsorción antes de desorberse generando así un flujo hacia el interior de la partícula.

$$J = -D_s \rho_p \frac{dq}{dx} \quad [2.36]$$

Donde D_s es el coeficiente de difusión superficial y ρ_p la densidad de partícula. La difusión superficial se da en condiciones en que la anchura de la capa adsorbida se empieza a considerar apreciable y a bajas concentraciones donde la difusividad de la fase fluida empieza a ser despreciable. La medida del flujo superficial no es posible y su valor se obtiene de la extrapolación de la medida del flujo molecular a temperaturas muy bajas (o bajas presiones).

2.5.1.4 *Flujo convectivo*

Este tipo de transporte se da en circunstancias en las cuales hay presente un gradiente de presión a lo largo de la partícula. No se da de todas formas en el caso de adsorciones en condiciones normales ya que la pérdida de carga en una partícula de adsorbente es prácticamente despreciable.

2.5.2 Difusión en microporos

La difusión en microporos es un proceso en el cual el diámetro de la molécula de adsorbato no difiere mucho del diámetro de poro. Es un proceso activado (y por tanto dependiente de la temperatura) cuya energía de activación es considerablemente superior a la energía de activación en difusiones en macroporos. Esto se debe principalmente a la resistencia que es necesario vencer causada por los campos eléctricos de moléculas que constituyen las paredes de los microporos o que se encuentran presentes en el entramado microporoso del adsorbente. En comparación a la difusividad en macroporos (salvo la superficial), en la difusión en microporos la fuerza impulsora es la concentración de la fase adsorbida.

Las ecuaciones generales de difusión en microporos son muy extensas y complicadas debido al gran número de factores que influyen en el proceso. Los factores que se conocen que influyen en la difusión en microporos son: la concentración de la molécula de adsorbato en centro de adsorción, la temperatura, la geometría del centro de adsorción, la forma, polaridad y tamaño del adsorbato y la distribución de la carga en el adsorbente [18]. El cálculo de la difusión en microporos en los estudios de adsorción se suele simplificar con un modelo aproximado denominado modelo LDF (Linear Driving Force).

2.5.3 Modelo Linear Driving Force. (LDF)

La difusión en la partícula se puede distinguir en dos mecanismos diferenciados que son la difusión en macroporos y la difusión en microporos. En 1947 Glueckauf y Coates [31] formularon la aproximación LDF para la difusión en la que se relaciona de forma lineal la variación de la fase adsorbida con una fuerza impulsora descrita por la distancia a la que se encuentra la fase adsorbida de su concentración de equilibrio:

$$\frac{dq}{dt} = k_{LDF}(q^* - \bar{q}) \quad [2.37]$$

Donde la variación de la concentración de la fase adsorbida es función de una constante proporcional k_{LDF} que engloba todos los efectos de transferencia de materia

que intervienen durante la adsorción: difusión a través de la capa límite alrededor de la partícula de adsorbente, difusión en macroporos y difusión en microporos. El modelo LDF está generalmente aceptado como una simplificación para la descripción de la difusión en la partícula de adsorbente.

Ruthven y Malek [32] formularon la constante k_{LDF} de forma que englobara todos los efectos:

$$\frac{1}{k_{LDF}} = \left(\frac{1}{k_f} + \frac{R_p \tau}{C \varepsilon_p D_s} + \frac{r_c^2}{B D_c} \right) \quad [2.38]$$

Donde k_f es el coeficiente de transferencia de materia externa, τ es la tortuosidad del entramado poroso de la partícula de adsorbente, ε_p es la porosidad de partícula, B y C son parámetros definidos por la geometría de la partícula de adsorbente, r_c es el radio de microporo y D_c es la difusión en el microporo. El primer término describe la transferencia a través de la capa límite alrededor de la partícula de adsorbente, el segundo la difusión en macroporos y el tercero en microporos. En función del mecanismo difusional controlante durante la adsorción, la constante del modelo k_{LDF} estará descrito por los términos correspondientes de la Ecuación 2.38.

2.6 Adsorción en lecho fijo

En los procesos industriales de adsorción predomina la configuración de lecho fijo, en la cual el adsorbente se encuentra inmovilizado en un recipiente denominado adsorbedor, a través del cual circula la corriente alimento poniendo en contacto adsorbato y adsorbente.

La adsorción en lecho fijo se trata de una operación de separación y purificación por lo que se retienen uno o varios de los compuestos de la corriente alimento, obteniéndose a la salida un efluente purificado. En el caso de una corriente binaria formada por un adsorbato y un compuesto que no se adsorbe, el grado de separación de la mezcla es función combinada del equilibrio de adsorción, la cinética de adsorción y la dinámica de fluidos dentro del lecho.

El proceso de adsorción en lecho fijo es un proceso discontinuo de por sí, ya que el lecho llega a saturarse de adsorbato. Cuando se comienza a detectar concentración de adsorbato en la corriente de salida se dice que el lecho ha roto. Al tiempo transcurrido desde que comienza la adsorción hasta que se comienza a detectar concentración a la salida del lecho, aproximadamente un 5% de su concentración en el alimento, se denomina tiempo de rotura (t_R). Esto significa que hasta ese momento todas las moléculas de impurezas alimentadas han quedado retenidas en los poros del adsorbente.

Durante la adsorción se desarrolla un frente de concentración de adsorbato dentro del lecho que avanza con el tiempo. La dispersión del frente de concentración va a depender principalmente del equilibrio de adsorción, donde las limitaciones cinéticas (resistencias a la transferencia de materia) pueden modificar la forma del frente [33]. La dispersión del frente se extiende a lo largo de la coordenada axial del lecho y es donde localmente se produce la adsorción. A esta extensión del frente dentro del lecho se denomina zona de transferencia de materia (ZTM).

En la adsorción en lecho fijo de acuerdo con lo anteriormente descrito pueden distinguirse diferentes fases (Figura 2.7):

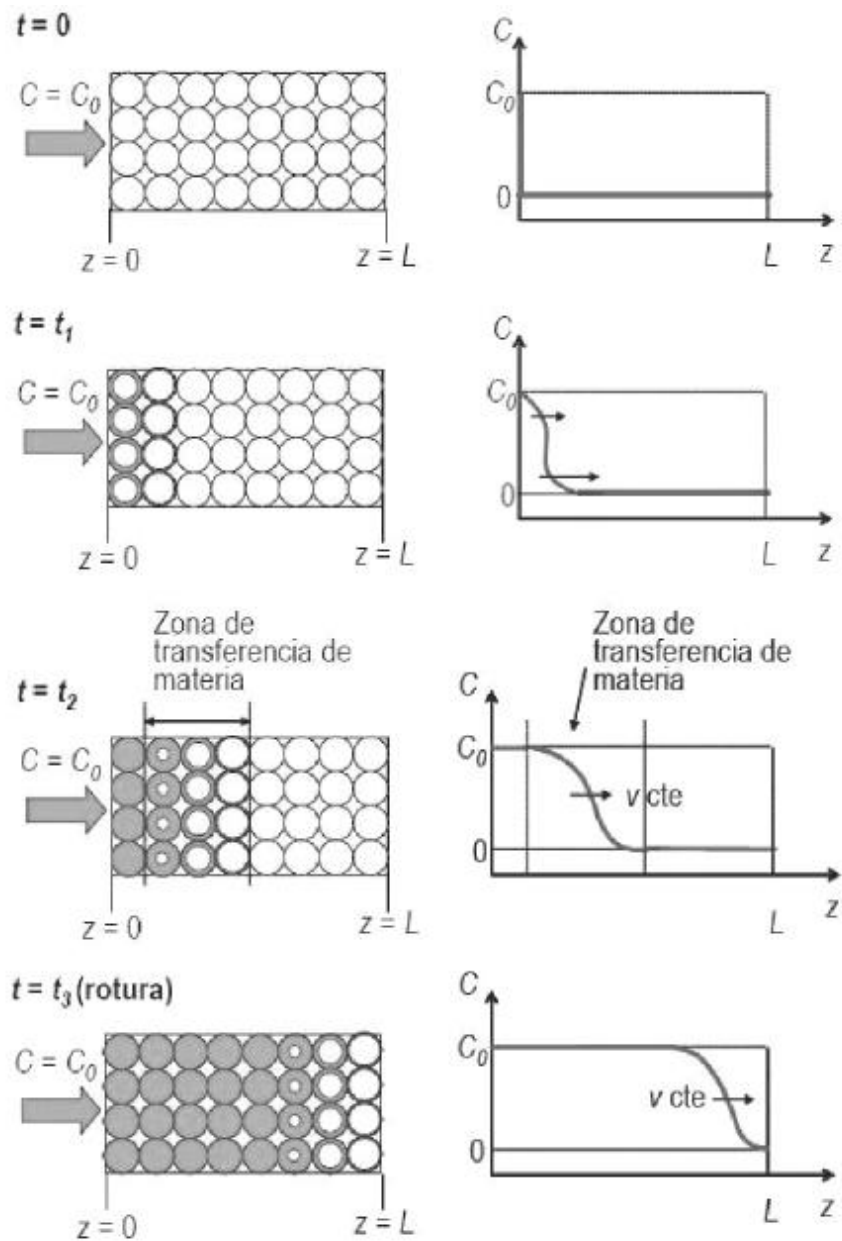


Figura 2.7. Dinámica de adsorción de un lecho fijo.

- $t=0$. A tiempo cero el lecho se encuentra limpio de adsorbente. Se introduce la corriente alimento por un extremo con una concentración de adsorbato (C_0).
- $t=t_1$. En este momento el adsorbato quedar retenido en las primeras partículas de adsorbente que conforman el lecho. En función de la relación que haya entre el equilibrio, la cinética de adsorción y la velocidad de la corriente, el frente de concentración que comienza a formarse se dispersará en mayor o menor medida. Si el flujo de adsorbato es alto o la cinética de adsorción no es lo suficientemente rápida el adsorbato

comenzará a entrar en contacto con la siguiente capa de adsorbente antes de saturar la capa anterior. Al frente de concentración se le denomina ZTM (Zona de Transferencia de Materia)

- $t=t_2$. La ZTM está completamente desarrollada y avanza a lo largo del lecho dejando tras de sí partículas de adsorbente ya saturadas.
- $t=t_3$. La siguiente etapa se da cuando la ZTM ha recorrido el lecho y alcanza la salida. El adsorbato comienza a aparecer en la corriente de salida. En este momento se dice que el lecho ha roto. El tiempo que transcurre hasta que el lecho rompe se le denomina tiempo de rotura (t_R). En un proceso de purificación se considera terminada la etapa de adsorción.

De la Figura 2.7 se deduce que la separación se ve favorecida cuanto menor sea la dispersión de la ZTM. Como se ha dicho anteriormente lo que determina principalmente la ZTM es el tipo de isoterma. Las isotermas de equilibrio favorable (Tipo I y Tipo III) hacen que la ZTM se desarrolle de un perfil constante o cada vez más escalonado a medida que avanza la adsorción. Esto se explica partiendo del balance de materia de un elemento diferencial de lecho:

$$-D_L \frac{d^2c}{dz^2} + \frac{d}{dz}(uc) + \left(\frac{1-\varepsilon_l}{\varepsilon_l}\right) \frac{d\bar{q}}{dt} = -\frac{dc}{dt} \quad [2.39]$$

Donde D_L representa el coeficiente de dispersión axial, u la velocidad superficial de la corriente gaseosa, ε_l la porosidad del lecho y q la capacidad de adsorción. Suponiendo que la dispersión axial y la pérdida de carga en la columna son despreciables y que la velocidad del gas es constante a lo largo del lecho (concentración de trazador) la expresión se reduce a:

$$u \frac{dc}{dz} + \left(\frac{1-\varepsilon_l}{\varepsilon_l}\right) \frac{d\bar{q}}{dt} = -\frac{dc}{dt} \quad [2.40]$$

En un caso simplificado donde las limitaciones a la transferencia de materia interna son despreciables, la capacidad de adsorción será siempre la capacidad de equilibrio (q^*):

$$u \frac{dc}{dz} + \left(\frac{1-\varepsilon_l}{\varepsilon_l}\right) \frac{dq^*}{dc} \frac{dc}{dt} = -\frac{dc}{dt} \quad [2.41]$$

Atendiendo a la ecuación cinética de la velocidad de avance de frente de concentración u_c :

$$u_c = \frac{dz}{dt} = - \frac{\frac{dc}{dt}}{\frac{dc}{dz}} \quad [2.42]$$

Combinando la Ecuación 2.41 y la Ecuación 42 se obtiene:

$$u_c = \frac{v}{1 + \left(\frac{1-\varepsilon_l}{\varepsilon_l} \right) \frac{dq^*}{dc}} \quad [2.43]$$

En el caso de una isoterma desfavorable, el término dq^*/dc aumenta con la concentración, por lo que la velocidad del frente disminuye y por tanto la ZTM se dispersará a medida que avanza por el lecho. Por otro lado, con una isoterma favorable, el valor de dq^*/dc disminuye con la concentración, por lo que la velocidad del frente aumentará con la concentración hasta un valor límite, manteniendo la dispersión del frente constante a lo largo de la adsorción (Figura 2.8). Al tener un frente de concentración lo más brusco posible se consigue un mayor aprovechamiento del lecho. En la realidad siempre hay cierto grado de dispersión y el diseño de operaciones de adsorción siempre está orientado hacia la búsqueda de frentes bruscos.

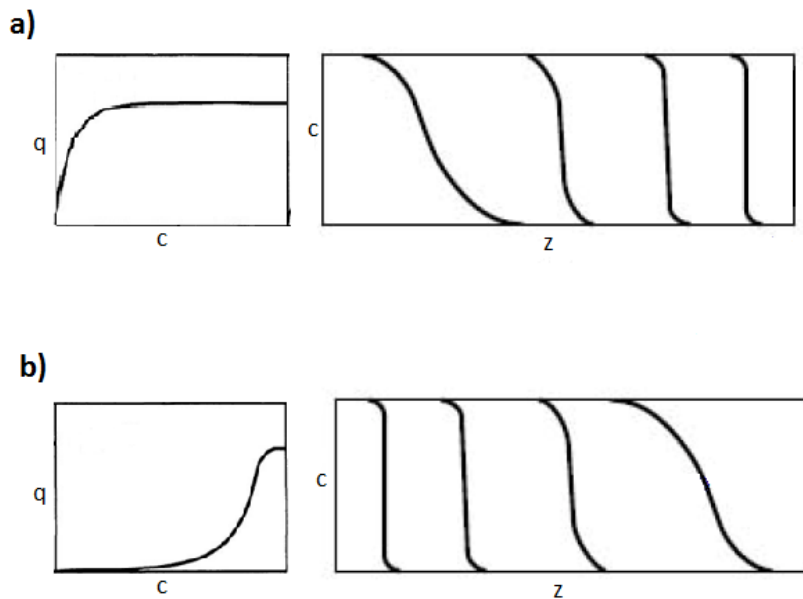


Figura 2.8 Desarrollo de la ZTM en función a) de una isoterma de adsorción favorable (compresión del frente) y b) de una isoterma desfavorable (dispersión del frente).

En el caso en que la concentración de adsorbato no se pueda considerar muy baja (propia de un trazador) el término du/dz no se puede considerar despreciable, por tanto, la Ecuación 2.43 se transforma en:

$$u_c = \frac{u}{1 + \left(\frac{1-\varepsilon_l}{\varepsilon_l}\right)(1-y)\frac{dq^*}{dc}} \quad [2.44]$$

Donde y es la fracción molar de adsorbato [33].

Cuando la adsorción se lleva más allá del tiempo de rotura, la ZTM sigue avanzando y termina por salir completamente del lecho. En este punto, la corriente de salida tiene la misma composición que la de entrada, habiéndose saturado el lecho de adsorbato. Al tiempo transcurrido se le denomina tiempo de saturación (t_s). A las curvas de concentración de adsorbible en la corriente gaseosa a la salida del lecho se la denominan curvas de rotura. La capacidad de adsorción de un adsorbente para un determinado adsorbato puede deducirse a partir de estas curvas. Para obtener la capacidad de adsorción hace falta calcular el número de moles de adsorbato que han quedado retenidos dentro del lecho por unidad másica o volumétrica de adsorbente ($\text{mol/kg}_{\text{ads}}$ o en $\text{mol/m}^3_{\text{ads}}$).

Cuando se realizan estudios de la capacidad de adsorción mediante curvas de rotura en instalaciones a escala de laboratorio es indispensable conocer el volumen muerto de la instalación, lo que incluye el volumen de las conducciones, la porosidad del lecho, la porosidad de partícula (macroporosidad) y el volumen que queda en la instrumentación del circuito. Para conocer el valor del volumen muerto se hacen experimentos de curva de rotura con un trazador que no se adsorba.

En la Figura 2.9 se muestra la información que ofrece una curva de rotura de una manera gráfica. Conociendo el caudal de adsorbato alimentado de t_0 a t_s , se obtienen los moles alimentados al sistema. Si a este valor se le resta la cantidad de adsorbato que ha salido del lecho antes de saturarse (zona gris) y el adsorbible retenido en el volumen muerto (zona rayada) se podrá calcular la cantidad retenida debido a la adsorción (zona blanca). Este valor dividido de la cantidad de adsorbente en el lecho, da lugar a la capacidad de adsorción a la temperatura y concentración de adsorbible en el alimento a la que se ha realizado el experimento. Repitiendo este

experimento a diferentes concentraciones y manteniendo la temperatura se obtiene la isoterma de adsorción.

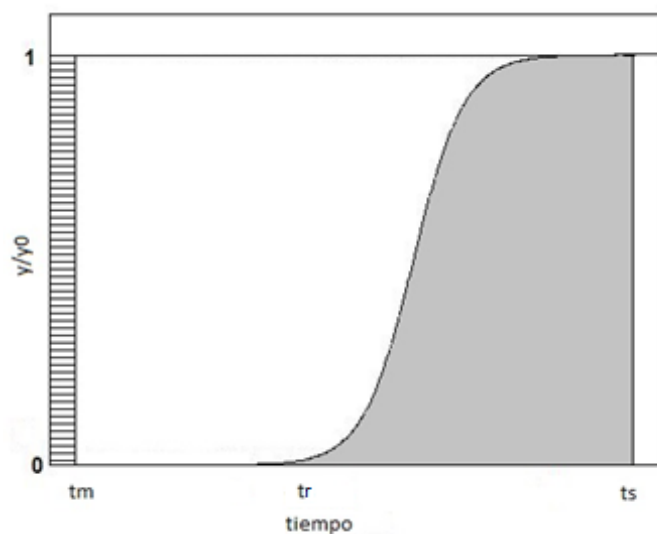


Figura 2.9. Representación gráfica de la capacidad de adsorción en una curva de rotura.

2.7 Procesos de purificación con ciclos de adsorción de mezclas gaseosas

A partir de este punto se van a tratar procesos de adsorción y procesos cíclicos referidos en fase gas en todos los casos.

Habitualmente, antes de la inclusión de los procesos de adsorción para la purificación de mezclas gaseosas, se utilizaban las tecnologías de la absorción y/o la destilación criogénica. Publicaciones presentando la adsorción como un proceso de purificación viable surgen en la década de los 30 en las patentes de Hasche y Dargan [34] y Perlye [35], aunque la que se considera como la primera patente de un proceso de purificación mediante ciclos PSA se atribuye a Skarstrom (Esso) [36] y a Guerin y Motagareuil (Air Liquide) [37]. No es hasta la década de los 70 cuando se comienza a explorar la opción a escala industrial de los ciclos de adsorción como alternativa a los procesos convencionales. El hecho de que existiera la capacidad de aplicar ciclos de adsorción para la purificación de gases y no se aplicara hasta la década de los 70 se atribuye al aumento del precio energético que conllevó la crisis del petróleo. Esto obligó a buscar alternativas a los procesos industriales tradicionales al volverse demasiado costosos.

Los procesos de purificación de gases por adsorción son de por sí discontinuos, ya que el lecho de adsorbente que se emplea para purificar el gas se satura de impurezas. En este momento, se ha de detener el caudal de alimento al sistema y proceder a la regeneración del lecho, desorbiendo las impurezas y retirándolas del sistema. Los procesos en los que se utiliza la adsorción para la purificación son por tanto cíclicos en los que se suceden las etapas de adsorción y desorción. Mientras uno de los lechos se encuentra en la etapa de regeneración (desorbiendo) el otro se encontrará en la etapa de adsorción recibiendo corriente de alimento y dando lugar al producto purificado. De esta manera se obtiene producto purificado continuamente. Industrialmente la purificación de gases mediante adsorción se realiza disponiendo varios lechos en paralelo los cuales se encuentran “desacompasados” entre sí respecto a las etapas que conforman el ciclo.

En los ciclos de adsorción para la purificación de gases se distinguen dos procesos generalmente: el proceso PSA (Pressure Swing Adsorption) y el proceso TSA

(Temperature Swign Adsorption). La principal diferencia entre ambos es el empleo de la variable de operación que se utiliza para modificar la capacidad de adsorción del lecho. El PSA se sirve del efecto de la presión del sistema en el caso del TSA se utiliza el efecto de la temperatura del lecho. La adsorción y la desorción se llevan a cabo entre dos niveles de presión en el caso del PSA, o dos temperaturas en el caso del TSA. En la Figura 2.10 se muestra a través de las isothermas de adsorción de un adsorbente los niveles entre los que se desarrolla el proceso de un proceso PSA (línea P) y de un TSA (línea T).

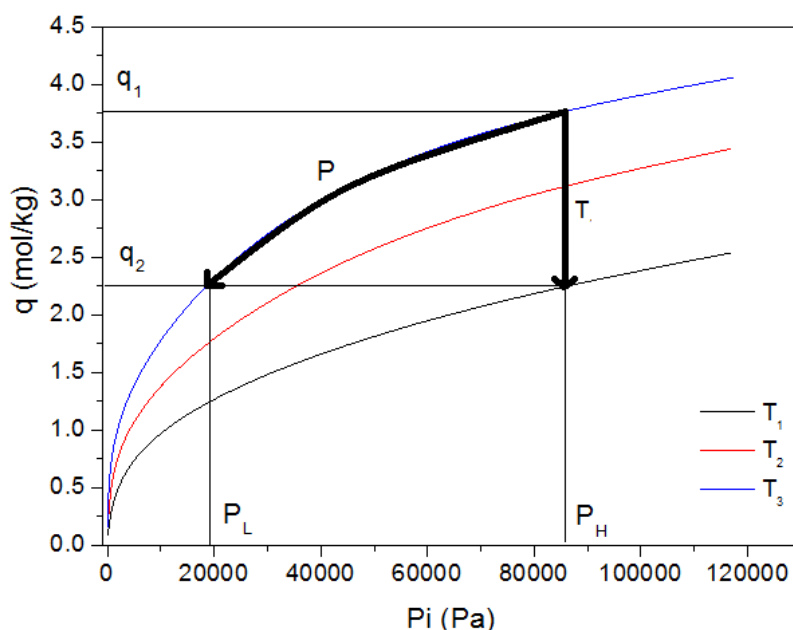


Figura 2.10. Comparación entre proceso PSA y TSA durante la etapa de regeneración

En el caso del PSA se pasa de la capacidad del lecho en la etapa de adsorción (q_1) a la capacidad en la etapa de desorción (q_2) reduciendo desde la presión alta (P_H) a la presión baja (P_L). En el caso del TSA la presión se mantiene constante y es aumentando la temperatura cuando se alcanza la capacidad de adsorción q_2 ($T_1 > T_2 > T_3$). A nivel de costes de operación los cambios de presión son normalmente más caros debido a la necesidad del uso de bombas y compresores [20]. Sin embargo, en un proceso TSA, se requiere de unos niveles de optimización muy elevados en cuanto a aislamiento y transmisión de calor, a la par que son procesos más lentos que los cambios de presión. Es por ello que los ciclos PSA son los más utilizados.

2.7.1 El ciclo PSA

Las instalaciones de PSA utilizados para la producción de gases constan de al menos dos lechos de adsorción trabajando en paralelo. Existen numerosas aplicaciones en las que el proceso PSA ha sido probado como una alternativa a la hora de llevar a cabo la purificación de diferentes mezclas gaseosas: purificación de hidrógeno, separación de aire (N_2/O_2), purificación de gases nobles (He, Xe, Ar), separación de n-parafinas de iso-parafinas, mejora de la calidad del gas natural, o captura de CO_2 en procesos de post- y/o pre-combustión de combustibles [38].

La instalación PSA utilizada puede albergar un número de lechos muy amplio, lo que junto a la gran variedad y combinaciones de etapas permite formular un gran número de ciclos que se pueden llevar a cabo. En la Figura 2.11 se presentan de una manera esquemática las etapas básicas de un ciclo PSA. Etapas como la igualación de presión o la purga permite interconectar diferentes lechos entre sí. En la Figura 2.11 se incluye la nomenclatura de las corrientes involucradas en el sistema las cual se emplearán en este trabajo.

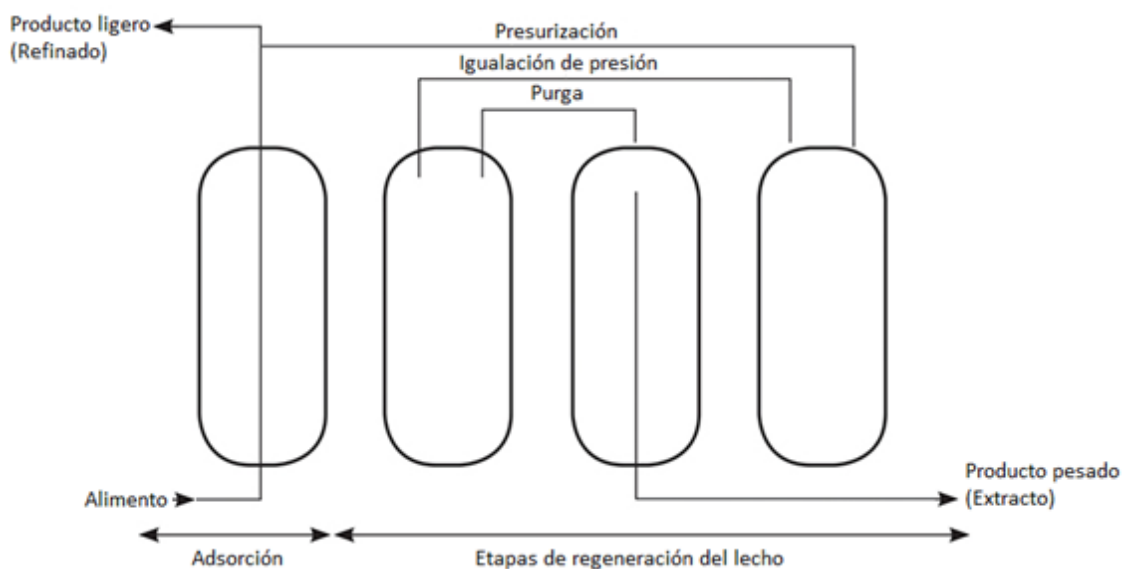


Figura 2.11. Etapas básicas de un ciclo PSA.

En los procesos PSA se aprovecha el efecto que tiene la presión del sistema en la capacidad de adsorción del adsorbente por los diferentes compuestos que se van a alimentar. La adsorción se lleva a una presión elevada, por lo que la desorción se

realiza a presión baja. Por tanto, entre la adsorción y desorción existen por necesidad etapas de cambio de presión, ya sea de aumento o de descenso de presión.

Un aspecto importante a la hora de definir las etapas de PSA es el extremo del lecho por el que entran y salen las corrientes, y el sentido del flujo durante las etapas. En este trabajo se va a referir los extremos del lecho en función de la corriente obtenida, siendo el extremo de alimentación el que se emplea para introducir la mezcla que se va a separar/purificar, el extremo de refinado o producto ligero, por donde se va a obtener la corriente concentrada del compuesto que se adsorbe menos en el lecho, y el extremo de extracto o producto pesado que es por donde se obtienen el/los compuestos que se han adsorbido más fuertemente de la mezcla durante la adsorción. Respecto al sentido de la corriente se va a considerar el sentido del flujo durante la adsorción como sentido en paralelo en todos los casos, y por tanto las etapas con sentido opuesto se denominarán en sentido en contracorriente.

A continuación, se describen las etapas básicas de un PSA y las etapas más habituales en los procesos industriales [33].

- Presurización: el lecho se somete a un aumento de presión gracias a la inyección de una corriente gaseosa, manteniendo uno de los extremos del lecho cerrado. Esto lleva al lecho a una presión elevada (P_H). Existen dos maneras habituales de presurizar el lecho que son: presurización del lecho con mezcla alimento en paralelo, lo que consigue un enriquecimiento del compuesto que se adsorbe menos al final del lecho; y la presurización con producto ligero en contracorriente, lo que generará un enriquecimiento del producto ligero en el lecho mayor para las siguientes etapas lo que mejora su pureza y recuperación.
- Adsorción: se puede realizar a presión fija o variable. Al trabajar a presión fija la mezcla alimento se inyecta manteniendo la presión del lecho constante, obteniendo una corriente de producto ligero de los compuestos de la mezcla que menos se adsorben a alta presión. Al trabajar a presión variable se alcanza una recuperación muy alta de la especie que se adsorbe menos.

- Igualación de presiones: Esta etapa interconecta dos lechos entre sí que se encuentran a diferentes presiones. El efluente que sale a presión de un lecho se utiliza para presurizar otro. Esta etapa, además de que es una despresurización del lecho, permite ahorrar energía de presurización, ya que el gas que sale del lecho no se deshecha, si no que se utiliza para presurizar un lecho que se encuentre durante el proceso de presurización. La igualación de presión se puede hacer conectando los extremos del lecho de acuerdo al tipo de purificación que se pretende conseguir.
- Despresurización: en esta etapa se reduce la presión del lecho abriendo uno de sus extremos. Se puede hacer a contracorriente, despresurizando por donde entra el alimento, previniendo cualquier contaminación en la conducción de extracción de producto ligero (necesidad de alta pureza en el ligero) o en paralelo. En esta etapa se alcanza la presión de desorción (P_L) o bien una presión intermedia entre la de adsorción y desorción.
- Purga: en esta etapa se retira el adsorbato del lecho extrayéndolo de los poros del sólido. Se puede hacer circulando una corriente de refinado en contracorriente. Esto se hace cuando con el ciclo se busca obtener una pureza elevada de producto ligero Otra forma es en contracorriente sin purga haciendo salir el producto pesado por el extremo de alimentación, de esta forma se mejora la recuperación de producto pesado reduciendo la pureza de estos.
- Lavado con pesado: esta etapa consiste en la alimentación de producto pesado después de la etapa de alimentación y en el mismo sentido que esta. Con ello se aumenta la pureza del producto pesado ya que se aumenta la concentración de la fase adsorbida.

En los procesos PSA la etapa de adsorción se puede detener antes de alcanzar el tiempo de rotura del lecho o hasta que la corriente de refinado tenga la concentración que se plantea como objetivo. Durante las etapas de regeneración se desplaza el frente de concentración de impurezas hacia el extremo de alimentación del lecho, pero sin llegar a regenerarlo totalmente. Por tanto, durante los ciclos PSA el frente de concentración bascula sobre una posición intermedia (Figura 2.12).

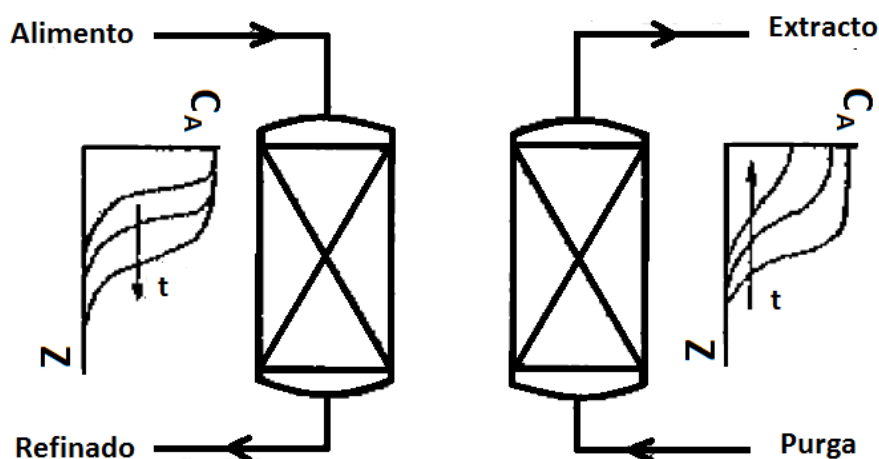


Figura 2.12. Dinámica del frente de concentración durante la adsorción (izquierda) y la desorción (derecha).

Otro aspecto muy importante en los procesos PSA es el adsorbente empleado. Los lechos se someten continuamente a la sucesión de etapas que conforman el ciclo, por lo que el adsorbente ha de presentar una resistencia mecánica y a la desactivación importante. Otro aspecto que debe cumplir el adsorbente es que debe disponer de una alta capacidad de adsorción de los compuestos que interesa retener durante la adsorción, pero a su vez, ser capaz de desorber estos compuestos durante las etapas de regeneración del lecho, a las condiciones del ciclo. Las adsorciones altamente energéticas por tanto no siempre son favorables para este tipo de procesos.

Se han formulado diferentes maneras de evaluar el rendimiento de un adsorbente en un ciclo PSA. Una de estas formas es la capacidad de trabajo y consiste en una medida de la variación de la cantidad adsorbida de un compuesto en el adsorbente en la etapa de adsorción y en la etapa de desorción [39]:

$$W.C. = \frac{q_1(P_H)}{q_2(P_L)} \quad [2.45]$$

Cuanto mayor sea la capacidad de trabajo de un adsorbente en el rango de presiones que se realice el ciclo PSA, mayor cantidad de adsorbato va a poder quedar retenido en el lecho por ciclo.

Desde un punto de vista global de rendimiento del ciclo, existen tres parámetros que se emplean:

- Recuperación: Este parámetro indica la cantidad neta del producto de interés obtenido respecto a la cantidad total introducida al sistema por ciclo. Este parámetro tiene en cuenta si se ha empleado el producto como corriente de entrada en otras etapas del ciclo como la purga o la presurización.
- Pureza: La pureza del producto de interés se puede calcular en función de la corriente de extracto y/o de refinado. Normalmente se busca una elevada pureza del compuesto de interés en el extracto si es un compuesto que queda retenido en el lecho durante la adsorción o en el refinado si es un compuesto que no se adsorbe durante la adsorción.
- Productividad: este parámetro está directamente relacionado con la recuperación. Se define como la cantidad de producto obtenido por unidad de masa y unidad de tiempo.

2.7.2 Ciclo Skarstrom

Este ciclo PSA fue propuesto por primera vez por Charles Skarstrom [36] para la separación de la mezcla gaseosa O_2/N_2 (aire) empleando zeolita 5A como adsorbente. El ciclo Skarstrom es uno de los ciclos PSA más simples y sencillos que se pueden plantear por lo que se va a explicar para introducir algunos conceptos importantes de los ciclos de separación/purificación PSA

El ciclo se constituye de cuatro etapas en el que se dispone de dos lechos trabajando en paralelo. Estas etapas son adsorción a alta presión, despresurización en contracorriente, purga en contracorriente y presurización. Esta última etapa puede hacerse con alimento en paralelo o con refinado en contracorriente. En la Figura 2.13 se muestra de forma esquemática el orden de las etapas y la manera en la que se interconectan los lechos durante el ciclo.

Durante el ciclo, las etapas se llevan a cabo de manera alterna entre los dos lechos, de forma que se está introduciendo alimento de manera continua durante todo el ciclo, a pesar de ser un proceso discontinuo.

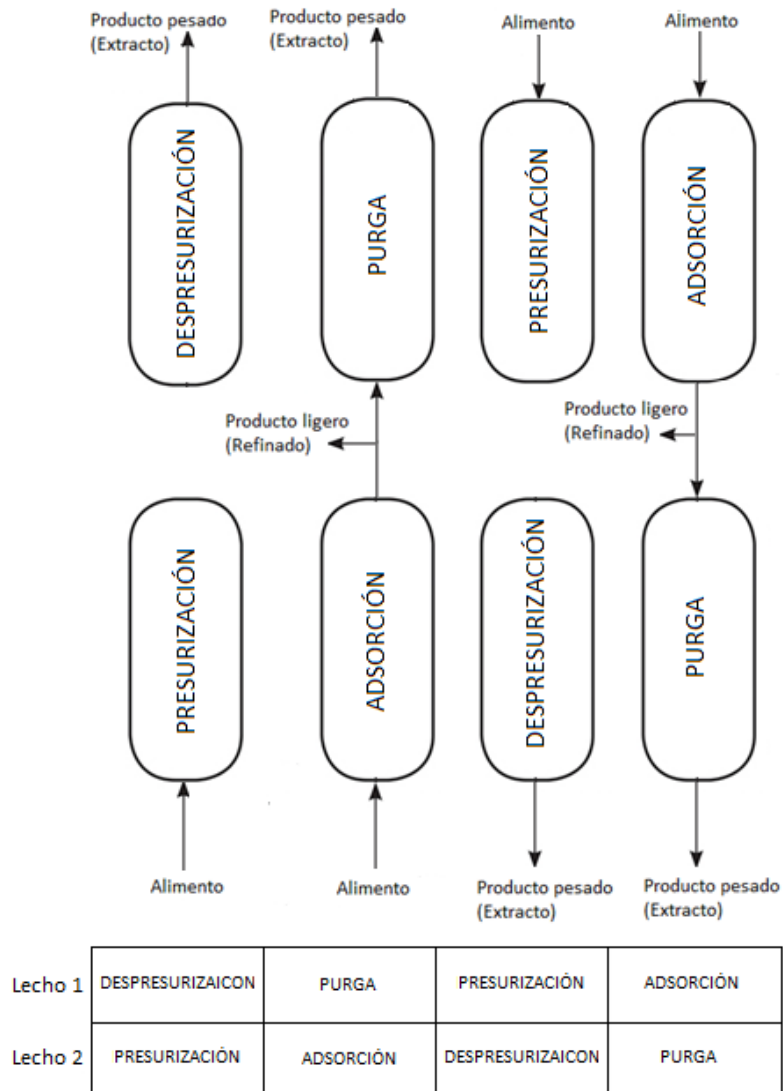


Figura 2.13. Diagrama de un ciclo Skarstrom

El lecho 2 en la etapa 1 se presuriza en sentido paralelo, introduciendo alimento hasta la presión de adsorción. En esta etapa, el lecho 1 se encuentra realizando la etapa de despresurización, la cual se realiza en contracorriente. Una vez se ha alcanzado la presión correspondiente en el lecho 2 comienza la etapa 2 (adsorción). Se abre el extremo opuesto haciendo circular el gas por el lecho adsorbente, quedando la especie que se adsorbe más fuertemente retenida en los poros (en el caso de separación N_2/O_2 se retiene el N_2). Se obtiene por tanto una corriente concentrada de O_2 como corriente de refinado. Parte de esta corriente se extrae como producto, mientras que el resto se dirige al lecho 1, el cual se alimenta a contracorriente para llevar a cabo la etapa de purga, que sirve para desplazar el frente de concentración de N_2 hacia el extremo de alimentación correspondiente del

lecho 1. La etapa 3 y 4 del lecho 2 ocurren de la misma manera que para el lecho 1, el cual realiza sus correspondientes etapas de presurización y adsorción.

En definitiva, durante el ciclo, la etapa 1 y 2 ocurren en sentido paralelo y las etapas 3 y 4 en contracorriente. Al configurar las etapas de despresurización y en contracorriente permite regenerar el adsorbente del final del lecho. Esto significa dos cosas; primera, que el extremo de producto ligero se limpia del compuesto que se adsorbe pudiendo obtener un refinado de una pureza superior y segundo, la purga en contracorriente reduce la cantidad de gas que es necesario emplear en esta etapa.

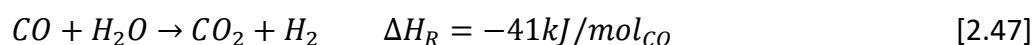
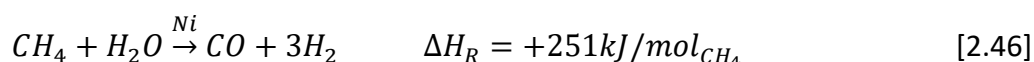
Desde un punto de vista de recuperación del gas que menos se adsorbe en el producto ligero, la influencia de la etapa de purga y de despresurización dependen del intervalo de presiones al que se realice el ciclo. Si la presión de adsorción es muy superior a la presión de la etapa de purga, el volumen de producto ligero que se pierde durante la purga es menor. Esto es debido a que el producto ligero durante la adsorción se obtiene a alta presión, por lo que las pérdidas de este gas se reducen ya que la purga se lleva a cabo a la presión baja. En el sentido opuesto, cuanto mayor sea la diferencia de presión entre la adsorción y la purga, una mayor cantidad del gas que menos se adsorbe se perderá en el extracto durante la despresurización. Las mayores pérdidas de este compuesto se dan durante la despresurización, lo que se traduce en una reducción de la recuperación en el producto ligero.

La etapa de igualación de presiones como se ha indicado anteriormente permite presurizar un lecho circulando el gas a presión procedente de un lecho que ha terminado la etapa de adsorción. Al hacer esto se reduce el gasto energético necesario para llevar la presión de un lecho del nivel bajo al nivel alto. Aunque la principal ventaja de la etapa de igualación de presiones es, desde el punto de vista de la recuperación del compuesto que interesa obtener en el refinado. Al despresurizar el lecho, parte de lo que se pierde en la corriente que se obtiene es el compuesto que se adsorbe más débilmente y que ha quedado en el lecho y en las conducciones, perdiéndose en el extracto. La igualación de presiones permite reducir estas pérdidas lo hasta valores del 50% [33].

2.8 El proceso PSA de purificación de H₂ a partir de gas procedente de un SMR.

Como se ha indicado anteriormente, el H₂ se produce principalmente a partir del SMR. De las tecnologías disponibles para la purificación y recuperación del hidrógeno procedente del SMR destaca el proceso PSA.

El proceso SMR (Steam Methane Reforming) consiste en la reacción catalítica de metano con vapor de agua en una reacción de oxidación donde se produce H₂, CO₂ y CO además de CH₄ que quede sin reaccionar (Ecuación 2.46). El catalizador suele ser de níquel y se trabaja a altas temperaturas (900-1200 °C) y presiones (5-25 bar). El gas de síntesis que sale del reformador se conduce a una segunda reacción (Ecuación 2.47) con vapor de agua donde se busca disminuir la cantidad de CO generado para producir más CO₂ e H₂. Aunque esta segunda reacción es exotérmica el proceso global es endotérmico [40].



La corriente de salida del reformador se dirige a un ciclo PSA donde se separa el H₂ del resto de impurezas alcanzando purezas superiores al 99.999%. A día de hoy empresas como UOP [41] o Air Liquide [42] venden estructuras completas y configuradas donde únicamente es necesario alimentar el gas de síntesis proveniente del SMR. Este gas suele contener entre un 70-75% de H₂ y las impurezas son principalmente CO₂, CO y CH₄. También puede contener H₂O y otras impurezas como N₂. Aunque bastante similares, los procesos se diferencian en el modo y condiciones de operación, tipo y número de etapas y en el tipo de adsorbente que se emplea, seleccionados en función del tipo y cantidad de impurezas que acompañan al H₂ [15].

Una unidad de PSA de purificación de H₂ suele estar formada por un número de entre 4 a 12 lechos de adsorción [15]. Las condiciones de operación suelen ser de entre 20-30 bar durante la adsorción y 1-2 bar durante la purga. La temperatura puede variar entre 293 y 313 K [43]. Las etapas que constituyen el lecho son la etapa de adsorción, igualación de presión entre lechos, despresurización, purga y presurización. Se obtiene

H₂ ultrapuro (>99.999%), aunque el grado de recuperación de H₂ oscila en un intervalo muy amplio, en función del tipo de proceso que se realice. En los procesos formados de 4 a 6 lechos, la recuperación oscila entre valores del 60 y 75 %, mientras que los procesos con 10-12 lechos, la recuperación puede alcanzar valores del 90%, a expensas de un incremento en la inversión de equipos importante.

El proceso PSA de 10-12 lechos (Polybed) suele llevar a cabo varias igualaciones de presión entre lechos (Figura 2.14). Con esto se consigue aumentar la recuperación del ciclo, ya que se aprovecha el gas que sale del lecho a presión para aumentar la presión de un lecho vecino. De esta manera se reduce la pérdida de H₂ al reducirse su concentración en el extracto. Las reducciones de presión por igualación pueden llevarse a cabo en paralelo o en contracorriente. En un proceso en el que se encuentran integrados el proceso SMR y el PSA, el producto pesado suele emplearse como combustible para alcanzar la temperatura de la reacción durante el reformado de metano.

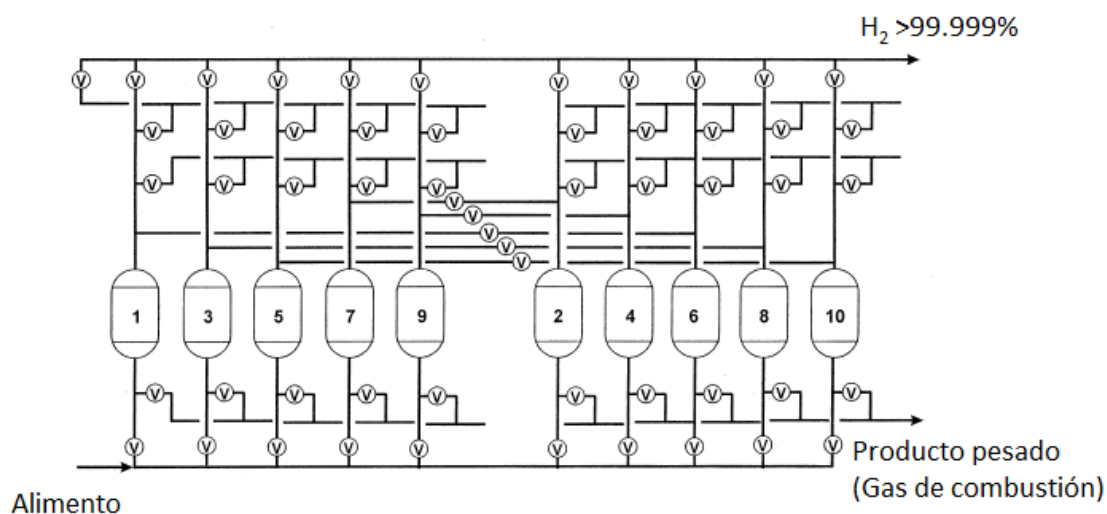


Figura 2.14. Diagrama de flujo de una unidad de PSA de 10 lechos.

2.9 Materiales adsorbentes.

En la operación unitaria de la adsorción, la propiedad que fundamenta la separación es la diferencia en el grado de interacción entre los componentes de la mezcla y el adsorbente. La interacción que resulta entre el adsorbente y el adsorbato depende de las propiedades del adsorbato y del adsorbente. Respecto al adsorbato influye el momento dipolar (y/o cuadrupolar), el tamaño molecular o la configuración espacial de la molécula, y respecto al adsorbente influye la cantidad y distribución de la porosidad y la heterogeneidad de los centros de adsorción [44]. La elección del adsorbente es uno de los factores esenciales que determinan el éxito de una operación de adsorción ya que definirá la viabilidad y el grado de separación de la mezcla que se va a tratar.

La separación con sólidos porosos se produce por tres posibles mecanismos: exclusión molecular, efecto cinético o por equilibrio. Una separación por un mecanismo de exclusión molecular es básicamente una filtración a nivel molecular. Este tipo de separaciones se producen gracias a la estructura porosa del adsorbente, que permite el paso de unos compuestos separándolos de aquellos que no pueden penetrar en los poros. Como ejemplo está el proceso Molex desarrollado por la empresa UOP, donde se emplea zeolita 5A para la separación de n-parafinas de una matriz orgánica que contiene iso-parafinas e hidrocarburos aromáticos. En esta operación se aprovecha el diámetro de poro que ofrece la estructura del adsorbente para retener selectivamente las n-parafinas como compuesto de interés [45].

Las separaciones de tipo cinético consisten en la adsorción de un compuesto de una mezcla gracias a que difunde a mayor velocidad que los otros compuestos a través de los poros del sólido adsorbente. En la separación de oxígeno y nitrógeno empleando un tamiz molecular carbonoso se da este tipo de mecanismo. La separación tiene lugar gracias a la diferencia del diámetro cinético del nitrógeno y del oxígeno, 3.64 Å y 3.46 Å, respectivamente, que permite difundir más rápidamente al oxígeno. Se obtiene por tanto una corriente enriquecida de nitrógeno a la salida del adsorbedor [46].

Un proceso de adsorción por equilibrio se rige por la isoterma de adsorción de cada compuesto para el sólido que se esté empleando. Este tipo de operaciones son las más extendidas en las operaciones de purificación por adsorción como por ejemplo la separación de mezclas binarias de CO_2 y CH_4 [47], o en la purificación de H_2 proveniente de mezclas gaseosas del SMR. También cabe nombrar la separación de la mezcla oxígeno-nitrógeno del aire, que al contrario que el proceso descrito anteriormente donde se realiza una separación basado en la cinética, empleando como sólido adsorbente una zeolita, se aprovecha la afinidad del adsorbente por el nitrógeno dejando fluir una corriente rica en oxígeno. En este caso se trata de una operación basada en el equilibrio donde la selectividad del nitrógeno sobre el oxígeno la determinan sus respectivas isothermas de adsorción [48, 49].

A escala industrial los adsorbentes que se encuentran más implantados y por tanto los que merecen atención son el carbón activado, las zeolitas, la alúmina y la gel de sílice. Como principal novedad en el mundo de los adsorbentes está la irrupción de los denominados MOF (Metal Organic Frameworks). Son sólidos de naturaleza porosa que poseen capacidad adsorbente (y catalítica) pero están formados por ligandos orgánicos y nodos inorgánicos, lo que ha abierto una ventana inmensa en el campo de la síntesis que hoy día se encuentra en pleno desarrollo.

2.9.1 *Carbón activado.*

Los adsorbentes carbonosos son sólidos porosos amorfos de origen normalmente vegetal. Debido a su proceso de formación estos sólidos poseen una distribución de tamaño de poro muy dispersa. Su contenido elemental suele estar en torno a un 88 % de carbón, y el resto lo conforma hidrógeno, nitrógeno, azufre, oxígeno y cenizas. A día de hoy es de los adsorbentes más empleados en el mundo al aplicarse en una gran cantidad de operaciones de purificación.

Los carbones activados se fabrican por pirólisis de compuestos carbonosos. Normalmente se emplea como materia prima madera, carbones, coque de petróleo, huesos, cáscara de coco y frutos secos. La pirólisis consiste en dos etapas, una primera

etapa de carbonización a baja temperatura (500–800 °C) en atmósfera inerte. En esta etapa se gasifica parte del oxígeno, hidrógeno, nitrógeno y azufre con lo que el material carbonoso se apelmaza en forma de láminas gráficas y material carbonoso. A continuación, se procede a la activación que se realiza a alta temperatura (900–1100 °C) con gases oxidantes como vapor de agua o CO₂ [30]. En esta etapa se degradan los compuestos carbonosos que están entre las láminas gráficas obteniéndose así la microporosidad del sólido. Prolongando la exposición a elevadas temperaturas se forma la meso y macroporosidad al degradarse estructuralmente parte de los microporos.

Los carbones activados empleados para la adsorción son los denominados no gráficas. Este tipo de carbones activos dan lugar a estructuras rígidas tras la pirolisis, a raíz de la formación de una red porosa. Esto es necesario cuando se propone su uso industrial como adsorbente ya que además de la actividad adsorbente de un sólido es necesario una resistencia mecánica y química.

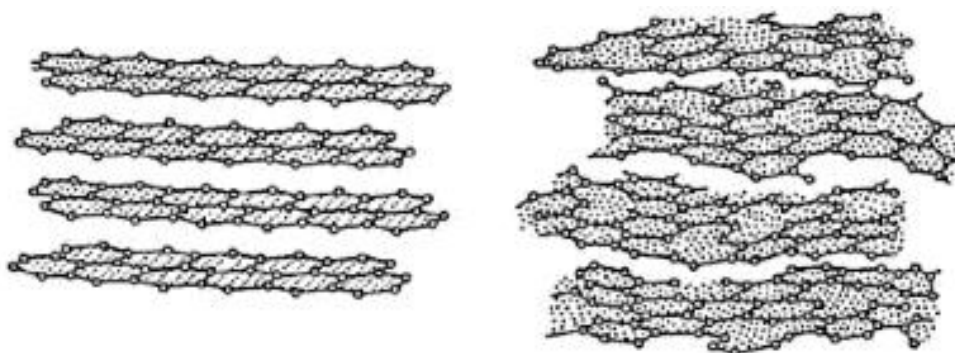


Figura 2.15. Comparativa de las láminas carbonosas de (izquierda) grafito y (derecha) carbón activado.

La superficie porosa de los carbones activados suele tener valores de entre 800–1500 m²/g y su porosidad suele variar del 0.4 al 0.6. Esta porosidad se encuentra repartida entre microporos, mesoporos y macroporos, los cuales desarrollan roles diferentes durante la adsorción. Es en los microporos donde la actividad adsorbente propiamente dicha tiene lugar. Consisten en espacios situados entre dos láminas adyacentes de carbón. Estas láminas se asemejan mucho a la estructura del grafito (Figura 2.15), pero su grado de ordenación es ligeramente inferior [50]. La meso y macroporosidad cumplen una función difusional, permitiendo al adsorbato penetrar

en la partícula impidiendo que la transferencia de materia a este nivel sea una etapa limitante del proceso.

La superficie de los carbones activados es esencialmente no polar. Esta propiedad lo convierte en un adsorbente ideal de moléculas orgánicas, además, el hecho de tener una amplia distribución de tamaño de poro permite difundir tanto moléculas orgánicas lineales como ramificadas. El uso de carbón activado como depurador de recursos acuíferos está muy extendido en el mundo para la eliminación de detergentes, pesticidas, desechos industriales o metales pesados [51]. No obstante, la superficie de los carbones activados posee especies oxidadas de cuatro tipos principales: grupos carboxílicos fuertes y débiles, grupos carbonílicos o grupos fenólicos. La presencia de estas especies en la superficie hace que los carbones activados adquieran una cierta polaridad que les permite interactuar con moléculas polares. Tamon y Okazaki [52] estudiaron la adsorción de diferentes moléculas polares como el etanol, amoníaco, agua y acetona.

2.9.2 Zeolitas

Las zeolitas son sólidos porosos de naturaleza cristalina cuya estructura fundamental la conforman tetraedros con átomos de Si o de Al en el centro y cuatro átomos de O en los vértices del tetraedro. Estos átomos de O en los vértices son compartidos por dos celdas tetraédricas contiguas estableciendo una red atómica que da lugar a estructuras cristalinas con cavidades. En estas cavidades se sitúan cationes alcalinos o alcalinotérreos que compensan la carga negativa aportada por los átomos de Al. La estructura de una zeolita se representa estequiométricamente por la siguiente fórmula:



Donde x e y representan el número de átomos de aluminio y silicio respectivamente. La hidrofobicidad de una zeolita se mide por la razón y/x que como mínimo es 1. M representa al catión y n a su carga. El valor de z representa al número de moléculas de agua que alberga una celda unidad.

Las moléculas de agua al ser eliminadas durante la activación de la zeolita, dejan espacios vacantes en la estructura cristalina donde quedarán retenidas las moléculas de adsorbato durante la adsorción. Los cationes que compensan la carga negativa aportada por los átomos de Al se encuentran situados en el entramado cristalino, por lo que son susceptibles de intercambio. Esto permite modificar el grado de apertura por el cual las moléculas de adsorbato pueden penetrar en las cavidades de los cristales, alterando así la selectividad de las zeolitas hacia diferentes adsorbatos [30].

En la naturaleza es posible encontrar a una enorme cantidad de zeolitas de diferente estructura. Asociada a esta variedad estructural, está la enorme cantidad de usos como adsorbentes naturales para la captura de contaminantes en recursos acuíferos [53], el uso de modernita para la captura de Ce radiactivo [54] o como soportes para microorganismos para procesos de digestión [55] entre otras aplicaciones. La IZA (International Zeolite Association) ha publicado un listado de las zeolitas naturales aceptas por su institución y la lista supera las 100 especies [56].

A pesar del gran número de zeolitas naturales, en los procesos industriales se suelen emplear zeolitas sintetizadas artificialmente. Debido a que su síntesis es un proceso relativamente sencillo, el mundo de las zeolitas sintéticas posee una variedad aun mayor que permite modificar la estructura de la zeolita orientando su porosidad y composición hacia adsorbatos específicos. Las estructuras de las zeolitas sintéticas más extendidas en aplicaciones industriales son las de Tipo A y las de Tipo X e Y.

2.9.2.1 Zeolitas tipo A

La estructura primaria que conforman los cristales de zeolita de cualquier tipo son los tetraedros de SiO_4 y AlO_4 . Al unirse entre sí pueden formar múltiples estructuras diferentes. En el caso de las zeolitas tipo A, X e Y la estructura formada son los octaedros truncados (Figura 2.16). Esta unidad se denomina también sodalita ya que ocho unidades de esta estructura conforman el cristal del mineral de mismo nombre. En el caso de la zeolita A la celda unidad la conforman ocho unidades de sodalita, pero en este caso unidas por 8 canales cúbicos como se muestra en la Figura 2.16. La cavidad central de la celda unidad posee una amplitud de 11.4 Å a la que se

puede acceder a través de 6 orificios cuyo diámetro mínimo es de 4.4 Å. Cada celda unidad de zeolita A está conformada por 12 tetraedros de SiO_4 y 12 tetraedros de AlO_4 lo que significa que hay una carga negativa de -12 que es necesario compensar. La zeolita 4A compensa con 12 iones de Na^+ la carga negativa, dejando una apertura efectiva en los orificios del cristal de 3.8 Å. La zeolita 3A se obtiene intercambiando los iones Na^+ por iones K^+ lo que reduce este orificio al ser un catión de mayor radio atómico. En el caso de intercambiarse el ion Na^+ por cationes bivalentes provoca un aumento del tamaño de la cavidad al reducirse a la mitad el número de iones necesarios para neutralizar la carga del cristal de zeolita [18].

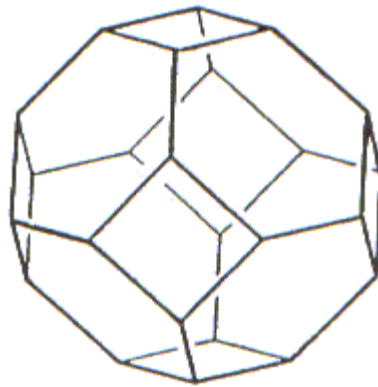


Figura 2.16. Estructura secundaria de la unión de tetraedros de SiO_4 y AlO_4 . En los vértices se colocan los átomos de Si y Al y los bordes representan las uniones de oxígenos compartidos.

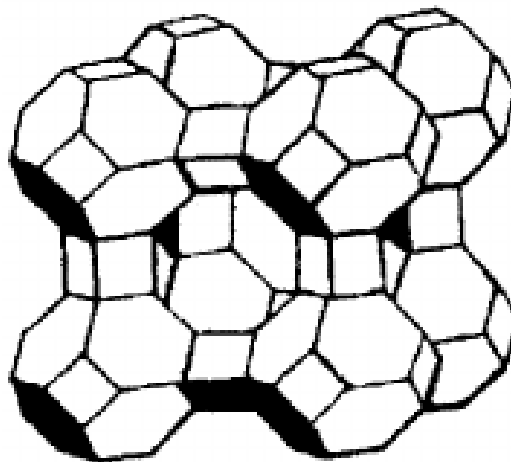


Figura 2.17. Celda unidad de un cristal de zeolita A. Las unidades de sodalita se encuentran unidas a través de anillos de oxígeno a través de las caras cuadradas.

2.9.2.2 Zeolitas tipo X e Y

La estructura de la celda unidad de las zeolitas tipo X e Y están basadas en la estructura secundaria de la sodalita, al igual que la zeolita tipo A, con la salvedad de que las celdas de sodalita se encuentran unidas por las caras hexagonales mediante anillos de 6 átomos de oxígeno. Los orificios que resultan de esta estructura cristalina alcanzan una apertura efectiva de aproximadamente 7.4 Å. La celda unidad se constituye de 8 unidades de sodalita, conectadas entre sí por 10 anillos de oxígeno conformando una estructura como la que se muestra en la Figura 2.18. En total hay 192 unidades de $(\text{Si,Al})\text{O}_4$ donde la tipo X el número de tetraedros de aluminio varía de 96 a 77 mientras que para la zeolita tipo Y varía entre 76 y 48 [20]. Por tanto, lo que diferencia la zeolita tipo X de la zeolita tipo Y es la razón Si/Al tomando valores entre 1–1.5 para el tipo X y de 1.5–3 para el tipo Y. La zeolita tipo X por tanto es susceptible de poder intercambiar un mayor número de cationes en su estructura al haber una carga negativa superior por una mayor cantidad de átomos de Al. La capacidad adsorbente de estas zeolitas alcanza capacidades superiores que la zeolita tipo A y permiten penetrar a moléculas más grandes. Además, hay un mayor número de cationes diferentes que se pueden intercambiar, lo que da lugar a modificaciones en la capacidad de adsorción y la selectividad de las moléculas adsorbidas [57].

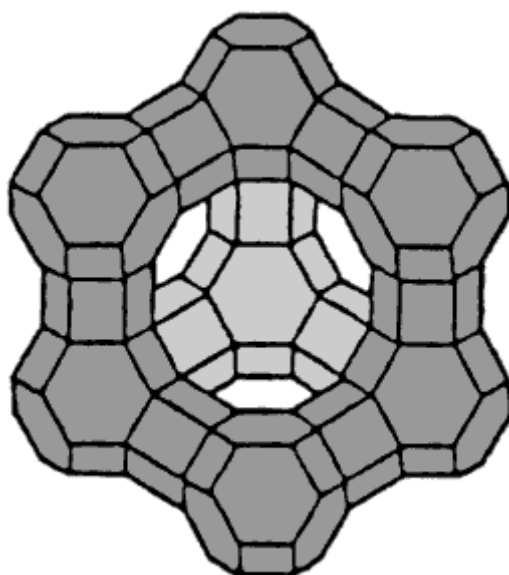


Figura 2.18. Celda unidad de un cristal de zeolita tipo X e Y. La unión de unidades de sodalita se produce a través de la cara hexaédrica de la celda.

2.9.3 Intercambio iónico en zeolitas

La presencia de aluminio en el entramado de la zeolita provoca una acumulación de carga negativa que se ve compensada por la presencia de cationes los cuales pueden actuar como centros catalíticos y/o de adsorción. La capacidad de intercambiar iones se ha estudiado en zeolitas ya que permite modificar diferentes propiedades como las interacciones electrostáticas y eléctricas, la apertura de poro y el carácter ácido/base del entramado zeolítico. Las zeolitas sintéticas se obtienen normalmente con la presencia de Na^+ , por lo que este catión suele ser el que se encuentra habitualmente compensando la carga en las zeolitas. La relación Si/Al de una zeolita define su contenido en cationes ya que cuanto menor sea esta proporción mayor número de cationes habrá presentes en la estructura. En la Tabla 2.3 se muestra la proporción Si/Al de las principales zeolitas sintéticas.

Tabla 2.3. Composición química de las principales zeolitas sintéticas.

Zeolita	Fórmula	Si/Al
Silicalita	$(\text{SiO}_2)_{96}$	Infinito
ZSM-5	$\text{Na}_3(\text{AlO}_2)_3(\text{SiO}_2)_{93}$	30
Zeolita A	$\text{Na}_{12}(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}$	1
Zeolita X	$\text{Na}_{86}(\text{AlO}_2)_{86}(\text{SiO}_2)_{106}$	1.3
Zeolita Y	$\text{Na}_{56}(\text{AlO}_2)_{56}(\text{SiO}_2)_{136}$	2.4

La zeolita A es la que más cationes tiene por celda unidad seguida de la zeolita X y la Y. Por tanto, su actividad se puede modificar por intercambio iónico obteniendo materiales con nuevas propiedades que se pueden aplicar en diferentes procesos.

En procesos de adsorción, la naturaleza de las interacciones adsorbato-adsorbente que van a existir va a depender de: 1-el tipo de cationes que están en las cavidades, 2-la apertura de dichas cavidades y 3-el carácter ácido/base de la estructura [18, 20]. Los cationes influyen en las interacciones adsorbente-adsorbato a través de su densidad de carga y de su radio atómico, la densidad de carga es el cociente valencia/radio atómico³, a mayor densidad de carga los cationes establecen interacciones más energéticas con los adsorbatos, generando mayores interacciones con aquellos que son más polarizables o tienen momentos dipolares o cuadrupolos en

su estructura electrónica. Por otro lado, el radio atómico que tiene un determinado catión provocará que la apertura de la cavidad de las estructuras de zeolita sea más o menos abierto limitando el acceso a moléculas grandes. En la Figura 2.19 se muestra los sitios donde se depositan los cationes para una celda unidad de una zeolita tipo X e Y. Los sitios I/I' se encuentran en las celdas de sodalita, los sitios II/II' en los anillos hexagonales y los sitios III/III' en la entrada de la cavidad. Los cationes de los sitios I/I' se encuentran dentro de la celda unidad por lo que no suelen ser accesibles para la interacción con el adsorbato. La zeolita tipo Y no suele tener cationes en los sitios III/III'. El catión se considera un centro ácido y los átomos de oxígeno adyacentes generan un centro básico. La basicidad aumenta con el aumento de la proporción de Al y con el nivel de electronegatividad del catión, aumentando la basicidad con cationes menos electronegativos [58].

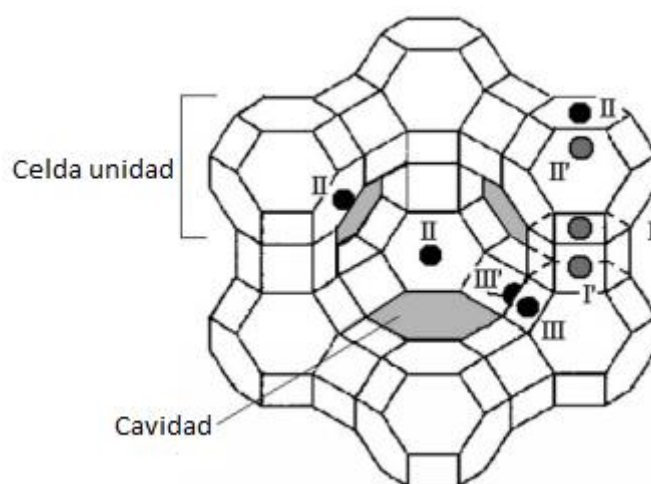


Figura 2.19. Estructura de la cavidad de zeolita X/Y. Los círculos representan los cationes.

2.9.4 Metal Organic Frameworks (MOF's)

Los adsorbentes considerados típicos de procesos de purificación son estructuras orgánicas o inorgánicas las cuales una vez formadas mantienen su estructura y conformación, quedando fijada la selectividad y capacidad hacia los adsorbatos que pueden o no pueden retener. En el caso de los MOF's la estructura es en parte orgánica y en parte inorgánica. Los MOF's están formados por átomos o moléculas inorgánicas unidas mediante ligandos orgánicos. En comparación, las zeolitas y los MOF's comparten la propiedad de poseer un entramado de porosidad

uniforme, con una distribución en el tamaño de poro estrecha. La principal diferencia reside en que los ligandos orgánicos que forman parte de la estructura cristalina y constituyen la estructura porosa poseen cierto grado de flexibilidad lo que abre un sinfín de alternativas exclusivas para los MOF's. La versatilidad que permite la formulación química ha dado lugar a registrar en la última década unos 20.000 tipos diferentes de estructuras de MOF's [59]. La elección de ligandos orgánicos de mayor longitud o volumen producen aperturas cristalinas superiores, además atendiendo a los grupos funcionales de estos ligandos la polaridad resultante también se puede modificar. Las porosidades alcanzadas en los MOF's albergan valores muy variados desde un 60% de porosidad y aproximadamente 2000 m²/g de la MOF 5 hasta un 90% de porosidad y 6200 m²/g de la MOF 210.

En la Figura 2.20 se presenta la estructura cristalina del MOF- 101 [60], representado en naranja el clúster de Cr y en negro los ligandos orgánicos y la zeolita tipo A donde se muestra en rojo los átomos de Si o Al, en azul las uniones entre oxígenos compartidos y en negro las uniones de las celdas de sodalita.

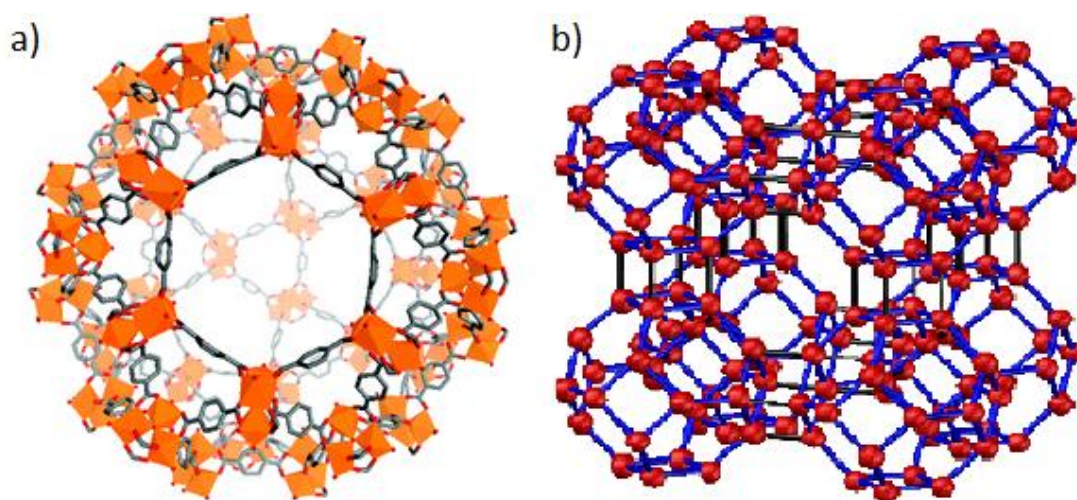


Figura 2.20. Estructura cristalina de la celda unidad de MOF.101 y zeolita tipo A.

Las principales aplicaciones de los MOF's son de almacenaje de gases o líquidos en el interior de los cristales, separación de mezclas fluidas actuando como adsorbentes o tamices moleculares y su uso en procesos catalíticos. La actividad catalítica de los MOF es probablemente una fuente inagotable de estudio debido a la influencia que tienen tanto las especies metálicas de su componente inorgánica como la parte compuesta por ligandos orgánicos que dan forma a la estructura porosa.

Gracias al entramado del MOF es posible seleccionar y orientar los reactivos o albergar especies catalíticas dentro de su estructura porosa.

A la hora de tratar un proceso de adsorción se ha de atender a tres parámetros: la capacidad del adsorbente por el adsorbato, la selectividad y la cinética de adsorción implicada en la difusión del adsorbato hacia los microporos. La selección de las especies inorgánicas y los ligandos orgánicos permite configurar tanto la polaridad de los microporos y su tamaño pudiendo modificar, tanto la adsorción en un sentido interacción adsorbato–adsorbente, como en un sentido estérico. En bibliografía se pueden encontrar estudios de purificación de mezclas binarias de O₂/N₂ [61] o mezclas de isómeros [62] entre otras aplicaciones. El MOF 5 se ha propuesto como un soporte capaz de almacenar hidrógeno a presiones seguras, pero aún no se han alcanzado las especificaciones adecuadas para su desarrollo comercial ya que a temperaturas moderadas la cantidad de hidrógeno almacenado no es lo suficientemente elevada [63-65]. A día de hoy más de 150 MOF's han sido estudiados en lo que a su capacidad de almacenaje de hidrógeno respecta [66].

2.9.4.1 UTSA-16

La UTSA-16 (Univesity of Texas at San Antonio) sintetizada por Xiang et col. [67] es un MOF de estructura tridimensional. Los cristales de UTSA-16 se obtienen mediante la reacción de acetato de cobalto, ácido cítrico y KOH en etanol a 120 °C. Como resultado de esta reacción se obtiene la unidad inorgánica (Figura 2.21 a) conformada por 6 tetraedros de Co en torno a un clúster de ácido cítrico y un núcleo octaédrico de Co. Unidas por átomos de K⁺ se genera un entramado tridimensional con una amplitud de poro de 9.5 x 4.3 Å (Figura 2.21 b). De acuerdo a un recubrimiento de monocapa de N₂ se estima una superficie de 939 m²/g con un volumen de por de 0.31 cm³/g [67].

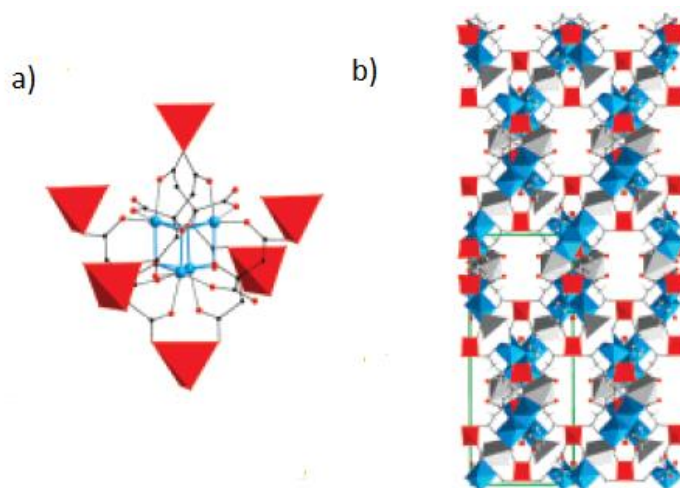


Figura 2.21. a) Clúster de Co (azul) y ácido cítrico (negro) enlazado a 6 tetraedros de Co (rojo) b) vista de la estructura microporosa del UTSA 16. Los poliedros de K⁺ (gris) unen los clústeres de Co [67].

El MOF UTSA-16 ha sido estudiado en la adsorción de CO₂ a temperatura ambiente donde ha demostrado tener una capacidad de adsorción de CO₂ similar a la de la zeolita X [68]. Otras aplicaciones estudiadas para la UTSA-16 han sido la captura de CO₂ para su inclusión en moléculas orgánicas cíclicas [69] y su soporte en estructuras monolíticas para la captura de CO₂ de gases de combustión, como medida para evitar su emisión a la atmósfera [70].

3 Materiales y métodos

3.1 Materiales

En este apartado se indican todos los materiales empleados para la realización de los experimentos de adsorción en laboratorio, así como la procedencia de los materiales adsorbentes estudiados y la síntesis de adsorbentes para los casos de las zeolitas preparadas por intercambio iónico.

También se explican la metodología seguida para realizar los diferentes tipos de experimentos, así como una explicación de las instalaciones con los que se realizaron.

3.1.1 Gases de análisis

Durante el trabajo experimental se han empleado los siguientes gases: H_2 , He, N_2 , CO, CH_4 y CO_2 . En todos los casos se han empleado gases de elevada pureza provistos por Praxair. Para los experimentos de curvas de rotura con mezclas multicomponente y PSA se ha empleado una botella de mezcla de gases de composición certificada suministrada por Praxair.

Tabla 3.1 Composición de la mezcla multicomponente.

Gas	H_2	CO_2	CO	CH_4
%Volumen	75.89	17.07	3.03	4.01

3.1.2 Sólidos adsorbentes

En el desarrollo de este trabajo se ha trabajado con sólidos de diferente naturaleza, para el caso del carbón activado y la zeolita 13X se han empleado adsorbentes comerciales. En el caso del UTSA-16 al no existir comercialmente se ha usado adsorbente sintetizado y aglomerado previamente en el laboratorio.

3.1.2.1 Carbón activado

El carbón activado BPL 4x10 tipo comercial se ha obtenido de la empresa Calgon. Este tipo de carbón viene de fábrica con un tamaño de partícula de 5 mm de diámetro. Empleando una prensa manual se ha reducido el tamaño de partícula. Se ha

seleccionado una fracción de carbón activado de tamaño de 1.8 mm de diámetro. Por último, se ha lavado y activado en un horno a 200 °C durante 24 h.

3.1.2.2 *Zeolita 13X*

Se ha utilizado zeolita 13X obtenida en Union Carbide aglomerada en forma de pellets cilíndricos de 1.5 mm de diámetro. La zeolita se empleó como material de partida para obtener las zeolitas de intercambio iónico. Una vez se tuvo el material intercambiado se activó a 400 °C durante 24 h antes de emplearse en los experimentos.

3.1.2.3 *UTSA-16*

La UTSA 16 se ha sintetizado en el laboratorio de materiales SINTEF (Oslo) de acuerdo a la metodología que se puede encontrar en bibliografía [67, 68]. Los cristales adsorbentes se constituyeron en forma de extrudados empleando como aglomerante alcohol polivinílico. El procedimiento se detalla en bibliografía [71]. Una vez conformados los pellets de UTSA-16 el sólido se ha activado para la adsorción a 100 °C durante 12h.

3.1.3 *Síntesis de las zeolitas de intercambio iónico*

Las zeolitas 13X intercambiadas se han sintetizado en el laboratorio. Para obtener la zeolita 13X intercambiada con calcio (CaX) se ha utilizado una disolución 1M de cloruro de calcio (pureza 98%). En el caso de la zeolita 13X intercambiada con magnesio (MgX) se ha empleado una disolución 1M de cloruro de magnesio (pureza 98%).

Se ha empleado una unidad de digestión Milestone mls 1200 mega en la cual se introduce un recipiente con la zeolita y la disolución de cloruro de calcio a 80 °C durante 30 minutos. Se ha empleado 10 ml de disolución por gramo de zeolita intercambiada. Tras 30 minutos el sólido se ha limpiado con abundante agua ultrapura hasta la ausencia de cloruros en el efluente. El proceso se repite por triplicado para aumentar el grado de intercambio en el adsorbente. Finalmente, la zeolita se ha secado durante 12h en estufa a 383 K.

3.2 Técnicas de caracterización

Se han empleado las siguientes técnicas analíticas para caracterizar fisicoquímicamente los materiales obtenidos.

3.2.1 *Isoterma de N₂*

Se ha analizado la isoterma de adsorción de N₂ a 77 K, para ello se ha utilizado un equipo de análisis Micromeritics ASAP 2020. Se ha empleado el método BET para estimar la superficie interna del sólido y el análisis t-plot para determinar el volumen de microporos a partir de la isoterma.

3.2.2 *Porosimetría de Hg*

La distribución de macroporos, la densidad de partícula y la porosidad de partícula de los adsorbentes se han medido en un equipo Thermo Finnigan Pascal 140 y 440.

3.2.3 *Fluorescencia de Rayos X (FRX)*

La zeolita CaX, MgX y 13X sin intercambiar se han sometido a un análisis de FRX para determinar la composición elemental con el objetivo de conocer el alcance del intercambio iónico. Para ello se ha recurrido a un espectrómetro Axios de PANalytical de dispersión de longitud de onda situado en el CAI (Centro de Ayuda a la Investigación) de Difracción de Rayos X en la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid.

Esta técnica estudia la emisión de radiación provocada al someter a la muestra a un haz de Rayos X. La naturaleza de la emisión energética permite determinar la composición elemental de la muestra.

3.2.4 *Microscopía electrónica de barrido*

Se han realizado análisis MEB sobre la UTSA-16 con el objeto de determinar el tamaño de los cristales en los pellets. Se ha empleado un microscopio electrónico JEOL JSM-6335F situado en el ICTS Centro Nacional de Microscopía Electrónica.

3.2.5 *Difracción de Rayos X (DRX)*

Se han realizado análisis de difracción de Rayos X en los adsorbentes de zeolita CaX y MgX para comprobar si existen modificaciones en la estructura cristalina tras el intercambio iónico. Se ha empleado un difractómetro Panalytical Empyrian del Centro de Ayuda a la Investigación (CAI) situado en la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid.

3.3 Instalaciones experimentales

La experimentación ha sido realizada en diferentes instalaciones, con el objetivo de obtener información sobre la adsorción en los sólidos en diferentes configuraciones y condiciones de operación. A continuación, se explican los diferentes tipos de instalaciones y su funcionamiento.

3.3.1 Instalación de pulsos de adsorción en carbón activado

La instalación experimental consiste en un cilindro de acero inoxidable donde se encuentra el lecho de carbón activado confinado por dos barras de vidrio. El cilindro se mantiene a temperatura controlada mediante una resistencia situada en el encamisado que recubre el lecho de adsorción asegurándose la isothermicidad durante los experimentos. En la Figura 3.1 se muestra un esquema de la instalación. Con controladores de flujo másico (MFC) de la marca Bronkhorst se introduce el caudal de portador, que ya entra atemperado al lecho.

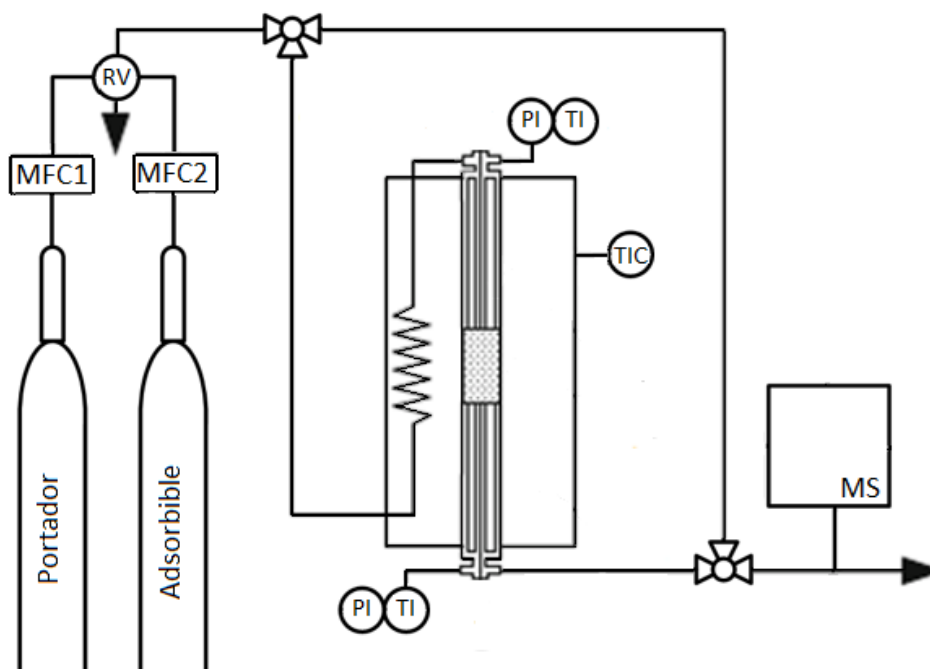


Figura 3.1. Instalación experimental de pulsos de adsorción con carbón activado BPL.

Se ha empleado una válvula rotatoria (RV) de seis puertos como la que se muestra en la Figura 3.2 que permite almacenar el pulso de adsorbato en un loop de

volumen conocido (posición 1) y arrastrarlo con la corriente de portador (posición 2) para introducirlo al lecho. A la salida del sistema se registra la concentración del gas de salida con un espectrómetro de masas (MS) marca PFEIFFER VACUUM ThermoStar.

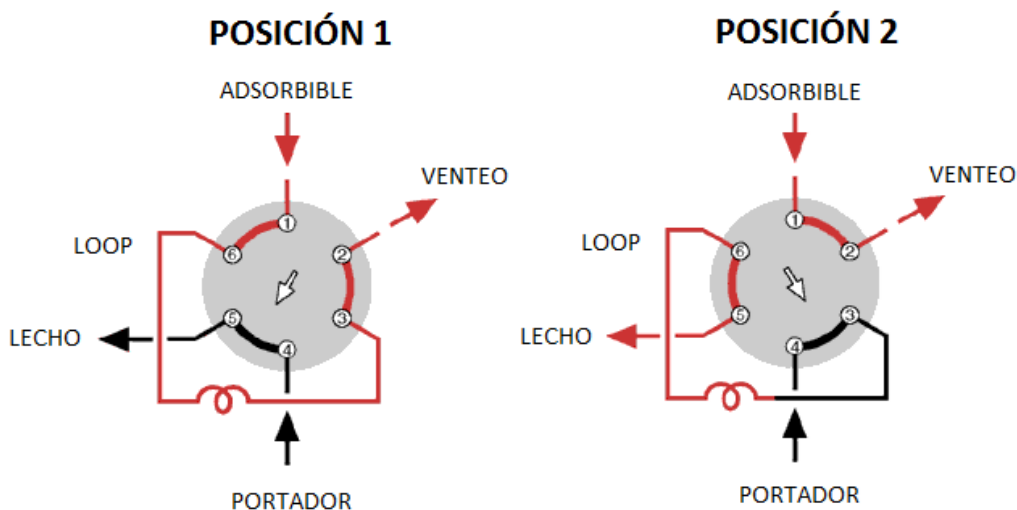


Figura 3.2. Distribución de caudal en la válvula rotatoria de acuerdo a Posiciones 1 y 2.

3.3.2 Instalación de pulsos de adsorción con zeolitas

Los experimentos de pulsos de adsorción con la zeolita CaX y MgX se llevaron a cabo en una instalación como la que se muestra en la Figura 3.3. El control de temperatura de la instalación se consigue con un horno de cromatografía en donde se sitúan el lecho de adsorción y la conducción de gases. De esta forma se asegura la isothermicidad durante la adsorción, ya que la corriente de alimentación entra atemperada al lecho. Los caudales de gas portador se controlan con el controlador de caudal másico incluido en el horno. La concentración a la salida de la corriente gaseosa se mide de manera continua con un detector TCD (Thermal Conductivity Detector) integrado en el cromatógrafo. En el caso del lecho de CaX se empleó un cromatógrafo de gases Varian CP3800 con detector TCD acoplado. Para los experimentos con MgX se empleó un horno cromatográfico Agilent 6890 con un detector TCD acoplado.

De la misma forma que en la instalación de pulsos de carbón BPL, el gas portador y el adsorbible se introducen al lecho a través de una válvula rotatoria (RV) de seis puertos como la mostrada en la Figura 3.2.

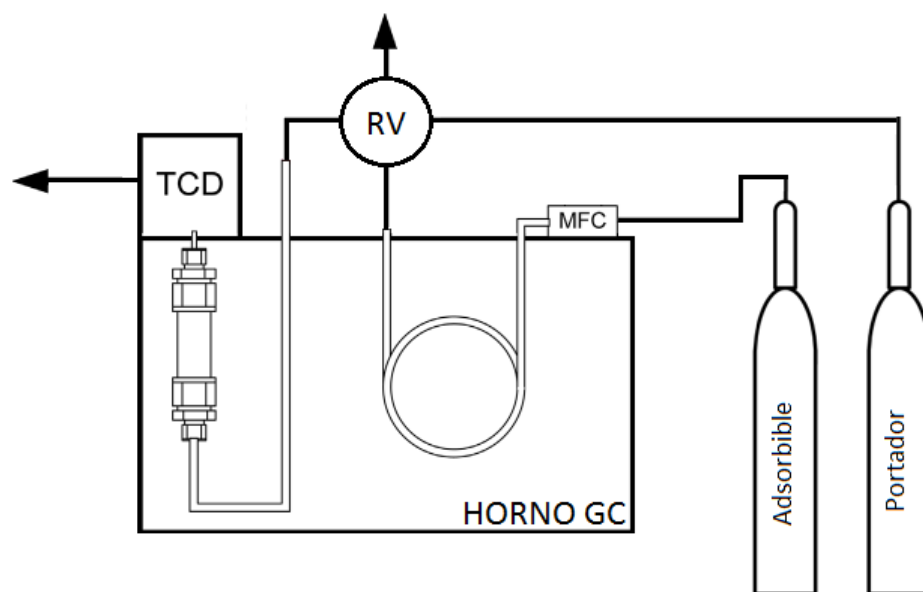


Figura 3.3. Instalación experimental para los experimentos de pulsos de adsorción con zeolitas.

3.3.3 Instalación experimental de curvas de rotura

Los experimentos de curva de rotura se han llevado a cabo en una instalación tal y como se muestra esquemáticamente en la Figura 3.4.

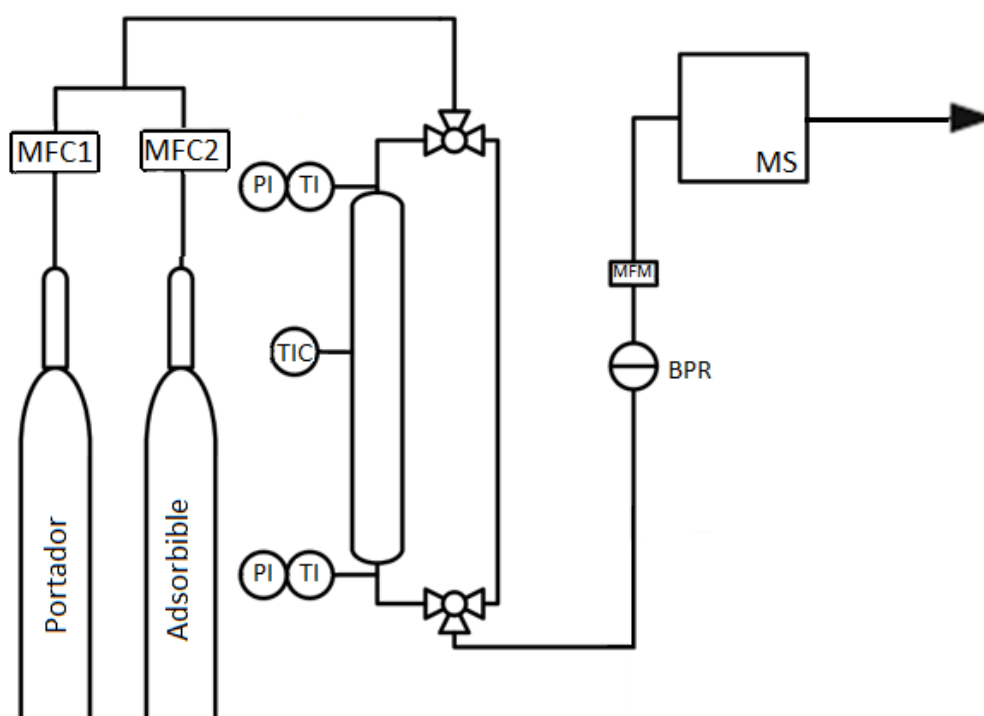


Figura 3.4. Instalación experimental de los experimentos de curva de rotura.

Los caudales de gases a la entrada del sistema se controlan con sendos MFC de la casa Bronkhorst. A la salida del sistema se mide el caudal empleando un medidor de caudal másico (MFM) de la casa Bronkhorst. La instalación está equipada con un regulador de presión (BPR) que permite realizar experimentos a diferentes presiones. La presión atmosférica se mide con sendos indicadores de presión, uno antes del lecho y otro después, que permiten analizar la pérdida de presión del fluido al atravesar el lecho. El MFM se encuentra detrás del BPR por lo que el caudal queda registrado a temperatura y presión de laboratorio.

Para poder controlar el recorrido de los gases se emplean dos electroválvulas de tres vías controladas por ordenador, que permiten la circulación de la corriente gaseosa bien por el lecho fijo o bien por el bypass. La columna donde se encuentra el lecho fijo consiste en un tubo de acero inoxidable de 0.01 m de diámetro interno. En los extremos se sitúan dos piezas roscadas que permiten conectar las corrientes de entrada e introducir un termopar. Dos barras de vidrio y lana de vidrio confinan el lecho de adsorción que alcanza una longitud de lecho de 0.13 m. El termopar se encuentra en contacto con el sólido a la salida del lecho con el objetivo de detectar variaciones de temperatura debido a la exotermicidad del proceso de adsorción.

En la Figura 3.5 se muestra esquemáticamente el conjunto de lecho y horno calefactor de la instalación de curvas de rotura con el que se introduce la corriente alimento al lecho.

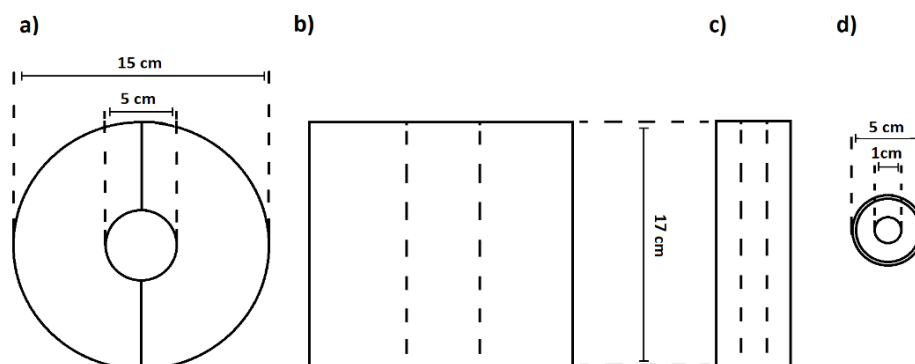


Figura 3.5. Conjunto de lecho, placas calefactoras y carcasa de la instalación de curvas de rotura. a) y b) perspectiva radial y axial de la carcasa respectivamente. c) y d) perspectiva axial y radial del lecho de adsorción.

Para conocer la composición de la corriente de salida, tras el MFM se encuentra un espectrómetro de masas Agilent 5973 MSD con el que se registra de manera continua la evolución de concentración.

3.3.4 Instalación experimental PSA

Los experimentos de ciclos de adsorción PSA se han realizado en la instalación mostrada en la Figura 3.6. Las variables que se necesitan registrar en cada experimento son: los caudales de entrada y de salida, la composición del caudal de salida, la presión y la temperatura dentro del sistema y en el laboratorio y los tiempos de las etapas.

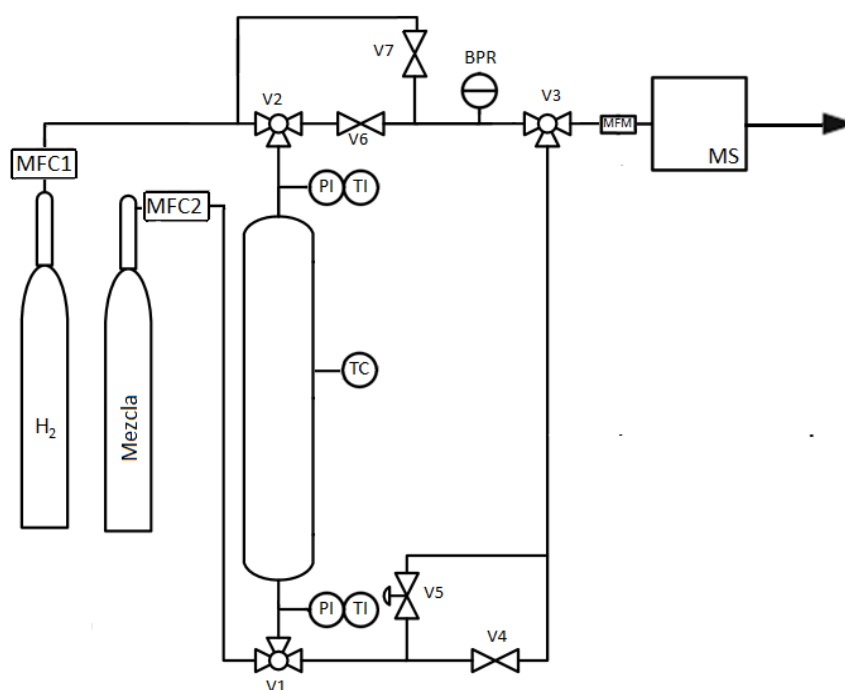


Figura 3.6. Instalación experimental para ciclos PSA

Los caudales de gases a la entrada del sistema se controlan con sendos MFC Bronkhorst. El caudal de salida se registra con un MFM Bronkhorst. El MFM se situó detrás del BPR, por lo que el caudal se registra a temperatura y presión de laboratorio. La presión en el sistema se ha medido con dos sensores eléctricos de presión (PI) cuyos datos se registran empleando una tarjeta de adquisición de datos NI-9208 y el software LabView. La temperatura se mide con dos termopares (TI) en cada extremo del lecho de adsorción y los datos se registran con una tarjeta NI-9211 y el software LabView. Para controlar la temperatura del adsorbedor se ha empleado una placa calefactora controlada por un termopar acoplado a un controlador de temperatura (TC).

Se ha trabajado con dos lechos de adsorción diferentes durante los experimentos. Uno de 0.01 m de diámetro interno y 0.22 m de longitud y otro de 0.02 m de diámetro interno y 0.26 m de longitud. Se han empleado dos lechos de diferentes dimensiones para poder trabajar con distinta cantidad de adsorbente, lo que resulta en ciclos de adsorción PSA con diferentes configuraciones de las etapas. Dentro del adsorbedor el lecho se confina con dos barras de vidrio y lana de vidrio en los extremos. El termopar se encuentra en contacto con el sólido para detectar las variaciones de temperatura dentro del lecho durante los ciclos PSA. Para conocer de forma continua la composición de gas de salida del PSA se ha utilizado un espectrómetro de masas Agilent 5973 MSD conectado.

3.4 Procedimientos experimentales

Se describe en el siguiente apartado la metodología seguida en los diferentes tipos de experimentos realizados.

3.4.1 Experimentos de pulsos de adsorción de carbón BPL.

Se ha estudiado la adsorción de N_2 , CO , CH_4 y CO_2 en un lecho de carbón BPL. Para ello se ha estudiado la dispersión sufrida por el adsorbato debido a la adsorción experimentada a su paso por el lecho. Se ha trabajado a cuatro temperaturas (293, 303, 323 y 343 K). Se ha empleado un loop con un volumen de 20 μl donde se retiene el pulso de adsorbato que se introduce en el lecho arrastrándolo con una corriente de He. El pequeño volumen del loop permite poder considerar el caudal constante e igual al caudal de He durante los experimentos. En el caso de los pulsos de adsorción de CO_2 se ha empleado un loop con un volumen de 100 μl para poder hacer detectable por el TCD la variación de concentración de CO_2 a la salida del lecho. Los caudales estudiados de He han sido 0.5, 1.0, 1.5 y 2.0 ml/s. Cada experimento se ha repetido por triplicado con el objetivo de comprobar la reproducibilidad y de reducir la influencia por ruido presente en la señal.

Para determinar el volumen muerto del lecho se han realizado experimentos de pulsos de He, que se considera no adsorbible en carbón activado y zeolitas [72]. Para los experimentos de volumen muerto se ha utilizado N_2 como portador. La señal de He es representativa ya que, aunque el He pueda adsorberse en muy poca cantidad, el N_2 se adsorbe en mayor cantidad e impide que el He pueda acceder a los centros de adsorción.

3.4.2 Experimentos de pulsos de adsorción de zeolitas.

Los experimentos se realizaron a presión atmosférica donde se empleó una válvula rotatoria para dirigir el caudal de He (portador) a través de un loop de volumen conocido para arrastrar el pulso de adsorbato. Las temperaturas estudiadas fueran

338, 313 y 298 K. Los caudales estudiados a cada temperatura fueron 0.5, 1.0, 1.5 y 2.0 ml/s.

El procedimiento experimental llevado a cabo es el mismo que con los pulsos de carbón activado con la salvedad de que la instalación experimental y el sistema de medida de composición a la salida del lecho.

3.4.3 Experimentos de curva de rotura

Los experimentos de curvas de rotura se han realizado con el objetivo de obtener las isothermas de adsorción de los compuestos puros de N_2 , CH_4 , CO y CO_2 y la isoterma de adsorción multicomponente de una mezcla de $H_2:CO_2:CH_4:CO$ en los adsorbentes carbón activado BPL, CaX y MgX. Se ha utilizado He como gas portador en los experimentos con mezclas binarias. La composición de la mezcla multicomponente es similar a un gas de síntesis obtenido en un proceso SMR [15, 73].

Se han obtenido los puntos de las isothermas mediante el cálculo de la cantidad adsorbida a partir de curvas de rotura, en las que se ha modificado la concentración de adsorbible en la corriente alimento. Se ha trabajado a una presión dentro del lecho de 2 barg ($2.95 \cdot 10^5$ Pa total). Los experimentos se han realizado a 298, 313 y 338 K.

El procedimiento para realizar los experimentos de curva de rotura de compuestos puros ha sido el siguiente: en primer lugar, se hace circular He puro a través del lecho y se presuriza la instalación manipulando el BPR, de esta forma se limpia la instalación de adsorbato, siendo la señal de concentración de adsorbible en el espectrómetro de masas igual a cero. En este punto se pasa la corriente del lecho al bypass y se mide el caudal de He. A continuación, se introduce la corriente adsorbible y se esperan unos pocos segundos a que se estabilice el caudal. En este punto se circula la corriente alimento del bypass al lecho, comenzando el experimento de adsorción. Una vez la curva de rotura se desarrolla completamente y el lecho se encuentra saturado, se mide el caudal total a la salida. Conociendo el caudal de He antes de introducir el adsorbato, y el caudal total a saturación del lecho, se conoce con exactitud el caudal y concentración de adsorbible en el alimento.

Para regenerar el lecho se pasa una corriente de helio puro y se despresuriza la instalación abriendo el BPR. Para los experimentos de curva de rotura de CO₂ en zeolita la regeneración se realizó a una temperatura de 623 K en flujo de He durante 1 h.

Para los experimentos de curvas de rotura con mezcla multicomponente se ha empleado la misma instalación que para las curvas de rotura de compuestos puros. La composición de la mezcla empleada se muestra en la Tabla 3.1. La mezcla multicomponente se ha alimentado con un caudal de 1.50 ml/s empleando un MFC y se ha obtenido la curva de rotura a 338, 313 y 298 K. La regeneración del lecho se ha llevado a cabo a una temperatura de 623 K y bajo corriente de He. Antes de los experimentos, la instalación se acondiciona a la temperatura del experimento y se llena el lecho y las conducciones de H₂.

3.4.4 Experimentos de ciclos PSA

En un experimento de PSA es necesario configurar las etapas que se van a llevar a cabo, así como su duración. En un ciclo tipo Skarstrom las etapas que van a configurar el ciclo PSA son: adsorción, despresurización, purga y presurización. Debido a la configuración de la instalación de ciclos PSA (Figura 3.7) y a las prestaciones del BPR que se ha utilizado, ha sido indispensable incluir una etapa adicional de acondicionamiento, previa a la etapa de adsorción, que permite presurizar el BPR. Esta etapa no influye en los cálculos de evaluación del ciclo.

A continuación, se detallan las diferentes configuraciones de la instalación durante cada etapa. En cada figura sólo aparecen las válvulas por las cuales circulan los gases. En el caso de las válvulas de tres vías se indica qué puertos de la válvula se encuentran conectados:

Adsorción: Esta es la etapa en la que se obtiene hidrógeno purificado. El lecho se encuentra a la presión de trabajo elegida previamente. Dicha presión se consigue gracias a que el BPR mantiene la presión dentro del sistema. El alimento se introduce en sentido ascendente a través del lecho. Por la parte superior se obtiene el producto ligero (H_2 purificado), quedando retenidas las impurezas presentes en el alimento (CH_4 , CO y CO_2). El producto ligero se circula a través de la válvula V3 al MFM y al espectrómetro de masas.

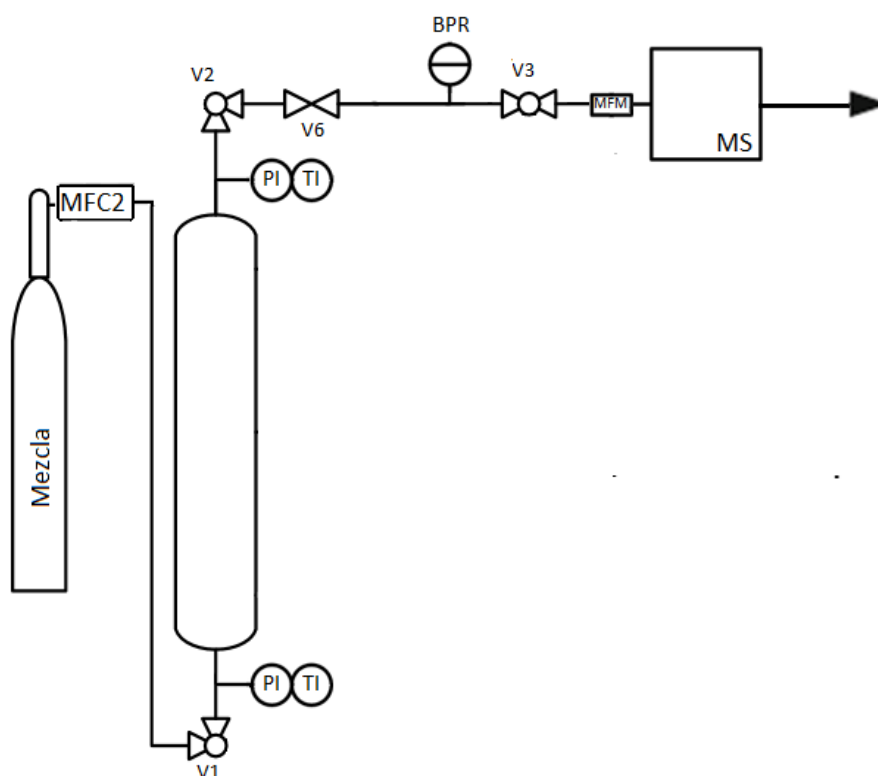


Figura 3.7. Configuración del circuito PSA durante la etapa de adsorción.

Despresurización: En esta etapa la presión de trabajo se reduce en contracorriente a la alimentación, obteniendo parte del extracto por la parte inferior del lecho. La válvula V6 se acciona, cerrando el lecho por la parte superior, ya que la válvula V2 al ser de tres vías no cierra el lecho en ninguna configuración. El gas abandona el lecho por diferencia de presión. Para evitar una bajada de presión instantánea, se dispone de una válvula de aguja (V5) que permite una reducción de la presión de forma gradual. A través de la válvula V3 se conduce el producto pesado al espectrómetro de masas. Esta etapa dura lo suficiente hasta que la presión del sistema alcance la presión atmosférica.

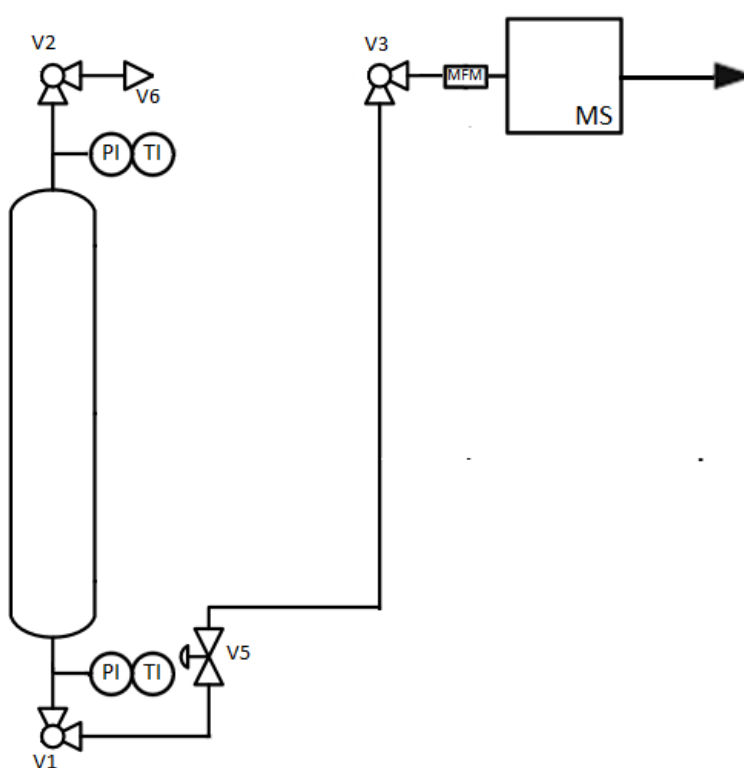


Figura 3.8. Configuración del circuito PSA durante la etapa de despresurización.

Purga: Esta es la etapa en la que se obtiene el resto del producto pesado. A contracorriente se introduce hidrógeno puro con el objetivo de desplazar la zona de transferencia de materia hacia el extremo de alimentación del lecho de adsorbente, regenerando así su capacidad. En esta etapa el caudal circula a través de la válvula V4 ya que la válvula de aguja V5 tiene una abertura demasiado pequeña lo que provoca una gran pérdida de carga, aumentando ligeramente la presión dentro del lecho. El caudal y composición de la corriente de salida se registran en el MFM y el espectrómetro de masas, respectivamente.

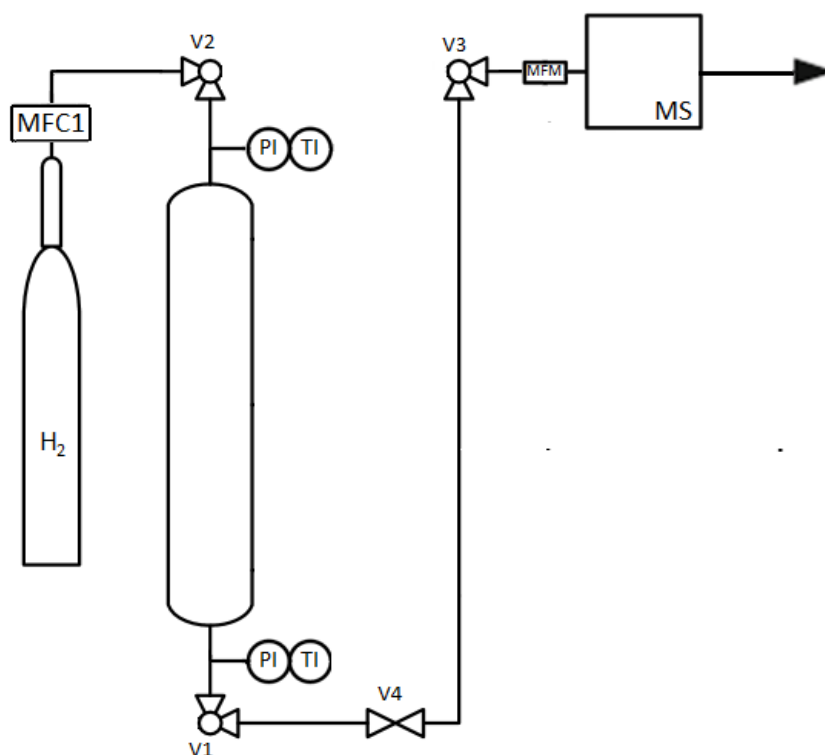


Figura 3.9. Configuración del circuito PSA durante la etapa de purga.

Presurización: Para acondicionar el lecho para la etapa de adsorción, previamente es necesario presurizarlo. En este caso la presurización se hace con hidrógeno puro introducido en contracorriente. El sistema queda cerrado por la válvula V3, la cual se encuentra con la configuración de la etapa de adsorción. De esta forma el H_2 alimentado se circula al lecho, presurizando hasta la válvula V3 a la presión de trabajo. El tiempo de esta etapa se fija en función del caudal de entrada de hidrógeno (el mismo que la etapa de purga) para que la presurización alcance la presión de trabajo dentro del lecho.

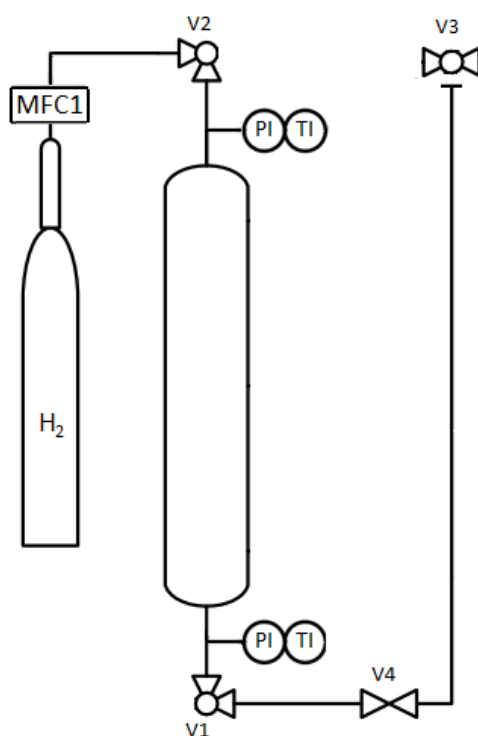


Figura 3.10. Configuración del circuito PSA durante la etapa de presurización.

Acondicionamiento: Esta etapa se lleva a cabo por necesidad de la instalación. El BPR al aislarse del flujo durante las etapas de regeneración del lecho (despresurización, purga y presurización), deja pasar el gas a presión entre la válvula V2 y el BPR hasta la válvula V3, reduciéndose la presión en esta rama. Sin la presencia de esta etapa, al pasar de la etapa de presurización a la etapa de adsorción, el gas de alimento se utilizaría para presurizar el BPR hasta la presión de trabajo. La etapa de acondicionamiento consiste en introducir hidrógeno a través del circuito mostrado en la Figura 3.11 para acondicionar el BPR a la presión de trabajo. Para ello se configura la válvula V2 conectándose el lecho y la válvula V6. Esta última se acciona cerrándose, quedando aislado el lecho a la presión de trabajo. La válvula V7 se acciona permitiendo la entrada de H_2 que presuriza el BPR. Esta etapa no es propia de un proceso tipo Skarstrom, sino que es una necesidad de la instalación.

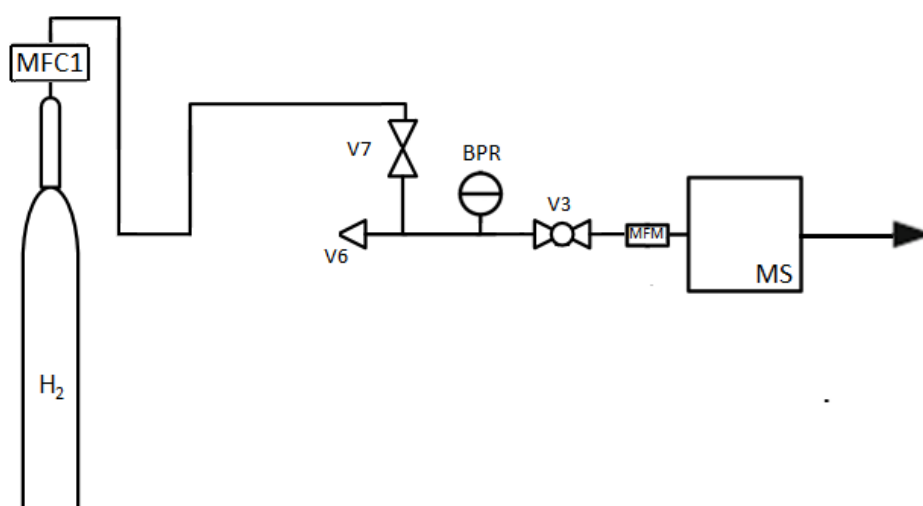


Figura 3.11. Configuración del circuito PSA durante la etapa de acondicionamiento.

Una vez explicadas las etapas del ciclo, se describe a continuación la metodología seguida para configurar las variables de operación del ciclo. Lo primero que se ha seleccionado en todos los casos es la presión de trabajo, ya que de esta variable dependerá la capacidad de adsorción del lecho. Para ello en primer lugar, se dispone la instalación PSA en la configuración de acondicionamiento. El hidrógeno pasa por el BPR y es posible manipularlo para fijar la presión de trabajo deseada.

Una vez fijado el BPR a la presión de trabajo, se procede con la determinación del tiempo de las etapas de despresurización y presurización. Para ello se lleva a cabo

un ciclo de etapas de presurización, acondicionamiento, despresurización y purga, es decir, se hacen todas las etapas salvo la de adsorción. Al hacer esto es posible configurar la apertura de la válvula de aguja (válvula V5). Éste es un punto sensible, ya que la válvula de aguja permite una reducción de presión en el sistema más suave, limitando el caudal que puede salir del lecho. Además, al limitar el caudal se consigue una medida más precisa en el MFM, ya que el límite de medición que posee el aparato impide registrar correctamente el caudal si la reducción de presión es muy rápida (caudal muy alto). Por otro lado, la apertura de la válvula de aguja ha de ser suficiente para que se pueda reducir hasta la presión atmosférica dentro del lecho. Una vez calibrada la válvula de aguja se mide el tiempo de la etapa de despresurización. Después, se estima el tiempo de presurización para llevar de presión atmosférica a presión de trabajo la instalación mediante la introducción de hidrógeno.

Una vez fijados los tiempos de las etapas de regeneración del satura el lecho con mezcla alimento, estando la instalación a la presión de trabajo. Una vez el lecho se ha saturado, se obtiene el tiempo de rotura del compuesto de la mezcla multicomponente que menos se adsorbe. De esta forma se obtiene el tiempo de la etapa de adsorción que va a dar lugar a un H_2 de elevada pureza.

Por último, para determinar el tiempo de purga, se realiza una estimación aproximada de la recuperación de H_2 por parte del ciclo. Para la convergencia del modelo de simulación, es conveniente que el valor de la recuperación sea positivo, es decir, que se produce H_2 de forma neta durante el ciclo. Para la estimación se tiene en cuenta el H_2 perdido en el producto pesado durante las etapas de regeneración del lecho.

Una vez fijados todos los tiempos de operación se mantiene la instalación durante un mínimo de 15 horas realizando ciclos PSA, registrando tanto el caudal y su composición, con el objetivo de asegurar que el hidrógeno se obtiene puro en estado estacionario. Una vez alcanzado el estado estacionario se recopilan los datos presión y temperatura del lecho y de caudal y composición a la salida del sistema.

4 Modelos matemáticos

Es necesario hacer una distinción a la hora de realizar simulaciones con los modelos matemáticos. Cuando se habla de un ajuste con el modelo matemático, lo que se indica es que se ha empleado con el fin de obtener el valor de uno o varios parámetros contenidos en las ecuaciones. Cuando se habla de predicción o reproducción con el modelo matemático, se indica que se ha empleado para simular la operación y se han comparado con los resultados experimentales con el objetivo de evaluar el grado de acuerdo que tiene el modelo matemático con la realidad.

4.1 Modelo matemático de los pulsos de adsorción

Los parámetros necesarios para el modelado de los pulsos de adsorción son la constante de difusión en de la fase adsorbida (D_c/r_c^2) y la constante de Henry (K_H). Estos parámetros se han estimado vía experimental a partir de pulsos de gases estudiados a través de un lecho de adsorbente.

Para la estimación de la constante de Henry se ha empleado el método de los momentos aplicado a los pulsos experimentales. La constante de Henry se puede estimar a partir del primer momento (μ) el cual se define mediante la Ecuación 4.1 [74].

$$\mu = \int_0^{\infty} (\text{señal normalizada}) t dt \quad [4.1]$$

La constante adimensional de Henry (K_c) se obtiene a partir del primer momento del pulso para un gas cualquiera de acuerdo a la Ecuación 4.2.

$$K_c = \frac{v_0}{L} \cdot \frac{\varepsilon_l(\mu_{gas} - \mu_{He})}{(1 - \varepsilon_l)(1 - \varepsilon_p)} \quad [4.2]$$

Donde v_0 es la velocidad intersticial del gas, L es la longitud del lecho, ε_l es la porosidad del lecho y ε_p es la porosidad de la partícula. El valor del primer momento de helio μ_{He} corresponde con el primer momento de un pulso en el cual no existe adsorción y por tanto expresa la dispersión del pulso a causa de atravesar el volumen muerto de la instalación experimental.

La constante de Henry dimensional (en mol/kg Pa) se obtiene a partir del valor de la constante adimensional de acuerdo a la Ecuación 4.3.

$$K_H = \frac{K_c}{\rho_c RT} \quad [4.3]$$

Donde ρ_c es la densidad de los cristales, R es la constante universal de los gases y T la temperatura. La densidad de los cristales se estima a partir de la densidad de partícula ρ_p (Ecuación 4.4) y suponiendo que las partículas están constituidas mayoritariamente por cristales, asumiendo la cantidad de aglomerante despreciable.

$$\rho_c = \frac{\rho_p}{1 - \varepsilon_p} \quad [4.4]$$

El modelo se desarrolla siguiendo las siguientes suposiciones:

- El lecho se considera isoterma.
- La velocidad del gas es constante a lo largo del lecho.
- Los gradientes de concentraciones en la coordenada radial son despreciables
- Las isothermas de adsorción de todos los adsorbatos son lineales en las condiciones estudiadas.
- La transferencia de materia a través de la capa límite y en los macroporos se describe por un modelo de fuerza impulsora lineal (LDF), considerando ambas resistencias en serie.

La primera suposición se cumple ya que durante la realización de los pulsos de adsorción no se detectaron variaciones de temperatura en el lecho; la suposición 2 se cumple ya que se ha trabajado con una concentración muy baja de adsorbible en el gas alimento y por tanto no altera significativamente el caudal del gas portador. La suposición 4 es correcta ya que la concentración de adsorbato en el pulso es pequeña, y por lo tanto se encuentra en la región lineal de las isothermas de dichos gases para adsorbentes de este tipo [20] (isoterma de Henry). Las suposiciones 3 y 5 han sido ampliamente aceptadas para la simulación de patrones de flujo dinámico con el objetivo de proporcionar una resolución más sencilla del modelo. [75-77].

En bibliografía se ha propuesto un modelo de flujo compuesto por tanques en serie y un tubo con flujo pistón que es adecuado para reproducir la dispersión del adsorbato en el lecho [78]. Para determinar el volumen muerto de la instalación se aplica el patrón de flujo con un trazador (He) que no se adsorbe. De estos experimentos se obtiene el número de tanques (N_T), el volumen de los tanques (V_T) y del volumen del tubo con flujo pistón (V_D). Se ha comprobado que un total de seis tanques es lo óptimo para simular el comportamiento experimental (Figura 4.1).

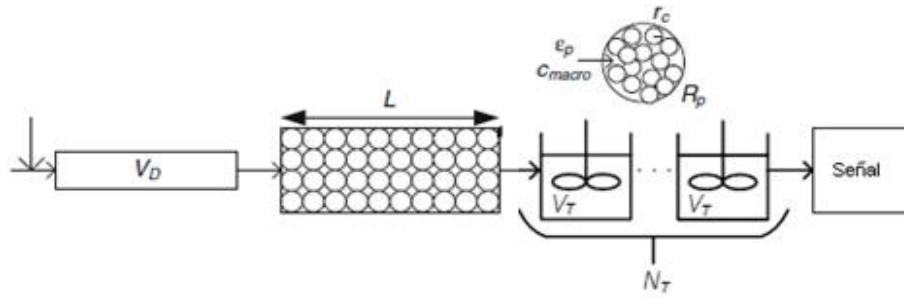


Figura 4.1. Patrón de flujo de los experimentos de pulsos de adsorción.

Con los experimentos de volumen muerto se ajusta el valor del volumen del tanque flujo pistón V_D . Dicho parámetro se ha ajustado de forma independiente para cada experimento como una función del volumen de tanque V_T , haciendo coincidir el pulso teórico con el obtenido experimentalmente, según la Ecuación 4.5. Esta ecuación tiene en cuenta el número de tanques utilizados y el tiempo de flujo máximo del adsorbato en el inyector que se ha asumido de 0.05 s.

$$V_D = Q \frac{T_{exp}}{T_{lab}} \left[\mu_{He} - \frac{L}{v_0} \left(1 + \frac{(1-\varepsilon)\varepsilon_p}{\varepsilon} \right) - \frac{N_T V_T}{Q \frac{T_{exp}}{T_{lab}}} - 0.05 \right] \quad [4.5]$$

Donde Q es el caudal volumétrico del experimento, T_{exp} y T_{lab} son las temperaturas dentro del lecho y en el laboratorio respectivamente. μ_{He} es el valor del primer momento obtenido del experimento con He.

El modelo resuelve el balance de materia en cada elemento y los interconecta con los demás de acuerdo al patrón de flujo (Figura 4.1). El balance de materia se expresa de acuerdo a la Ecuación 4.6.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{D_L}{L^2} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - \frac{v_0}{L} \frac{\partial c}{\partial x} - \frac{3}{R_p} \frac{1-\varepsilon_l}{\varepsilon_l} k_{macro} (c - c_{macro}) \quad [4.6]$$

Donde c es la concentración del adsorbato en la fase gas, t es el tiempo, D_L es el coeficiente de dispersión axial, L es la longitud del lecho, x es la coordenada axial adimensional, ε_l es la porosidad del lecho, R_p es la mitad de distancia difusional en las partículas, k_{macro} es el coeficiente másico de transferencia que describe la resistencia total externa en los cristales y c_{macro} es la concentración media del adsorbible en los macroporos. El valor de k_{macro} se estima mediante la Ecuación 4.7.

$$k_{macro} = \left(\frac{\tau R_p}{5D_m \varepsilon_p} + \frac{1}{k_f} \right)^{-1} \quad [4.7]$$

Donde D_m es la difusividad molecular del gas estudiado en el gas portador (He), τ es la tortuosidad en los macroporos y k_f es el coeficiente de transferencia de materia externa. El valor de k_f se estima según la correlación de la Ecuación 4.8 [79].

$$k_f = \frac{u}{\varepsilon_l Sc^{2/3}} \left(\frac{0.795}{Re^{0.82}} + \frac{0.365}{Re^{0.386}} \right) \quad [4.8]$$

Donde u es la velocidad superficial, Re es el número de Reynolds de partícula y Sc es el número de Schmidt, de acuerdo a la viscosidad y densidad del portador. El coeficiente de dispersión axial se estima a partir de la difusividad molecular mediante una correlación para lechos de partículas grandes [20].

$$D_L = 0.73D_m + \frac{uR_p}{\varepsilon_l \left(1 + \frac{9.49\varepsilon_l D_m}{2uR_p} \right)} \quad [4.9]$$

El balance de materia en los macroporos se describe según la Ecuación 4.10, cuyas condiciones límite se muestran en las Ecuaciones 4.11 y 4.12. El segundo sumando del segundo miembro en la Ecuación 4.10 es el término de transferencia de materia en los microporos.

$$x_r = 1; \frac{\partial c_{macro}}{\partial t} = \frac{3}{R_p} \frac{1-\varepsilon_l}{\varepsilon_l} k_{macro} (c - c_{macro}) - 3 \frac{(1-\varepsilon_p)}{\varepsilon_p} \frac{D_c}{r_c^2} \frac{dq}{dx_r} \quad [4.10]$$

$$x = 0; v_0 c - \frac{D_L}{L} \frac{\partial c}{\partial x} = v_0 c_{T2} \quad [4.11]$$

$$x = 1; \frac{\partial c}{\partial x} = 0 \quad [4.12]$$

$$v_0 = \frac{Q}{S_{lecho} \varepsilon_l} \frac{T_{lecho}}{T_{lab}} \quad [4.13]$$

Donde q es la concentración del gas adsorbido, D_c/r_c^2 es la constante de difusión de la fase adsorbida, x_r es la coordenada axial adimensional en los microporos y c_{T1} es la concentración del conectado a la salida del lecho.

El balance másico en los microporos se describe mediante la Ecuación 4.14; siendo sus condiciones límite las Ecuaciones 4.15 y 4.16.

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{D_c}{r_c^2} \left[\frac{1}{x_r^2} \frac{\partial}{\partial x_r} \left(x_r^2 \frac{\partial q}{\partial x_r} \right) \right] \quad [4.14]$$

$$x_r = 0; \frac{\partial q}{\partial t} = 0 \quad [4.15]$$

$$x_r = 1; \frac{\partial q}{\partial t} = K_C c_{macro} \quad [4.16]$$

El balance másico del Tanque 1 viene dado por la Ecuación 4.17 que tiene en cuenta la concentración al final del lecho de adsorción ($c_{x=1}$). La Ecuación 4.18 describe la evolución del flujo de gas introducido durante la inyección del pulso que entra al lecho. Se asume que la forma del pulso es constante al atravesar el volumen de flujo pistón V_D . Por otro lado, los pulsos son tan estrechos que el efecto de los parámetros de la función es despreciable en la señal simulada.

$$\frac{dc_{T1}}{dt} = \frac{v_0 S_{lecho} \varepsilon (c_{x=1} - c_{T1})}{V_T} \quad [4.17]$$

$$f_{pulso}(t) = \frac{1}{5 \cdot 10^{-3} \sqrt{\pi}} \exp \left[- \left(\frac{t-0.05}{5 \cdot 10^{-3}} \right)^2 \right] \quad [4.18]$$

El balance en los Tanques 2, 3, 4, 5 y 6 se describe mediante la Ecuación 4.19, siendo i el número de tanque correspondiente.

$$\frac{dc_{Ti}}{dt} = \frac{v_0 S_{lecho} \varepsilon_i (c_{Ti-1} - c_{Ti})}{V_T} \quad [4.19]$$

La señal normalizada resultante (y_{calc}) se calcula de acuerdo a la Ecuación 4.20.

$$y_{calc} = v_0 S_{lecho} \varepsilon_i c_{T6} \quad [4.20]$$

El modelo de los pulsos de adsorción se resuelve numéricamente por ordenador empleando el paquete PDECOL [80], el cual emplea el método de colocación ortogonal de elementos finitos para discretizar el eje axial del sistema.

Polinomios de Hermite de tercer grado se han aplicado para la discretización del eje radial dentro de la partícula de adsorbente [81]. El modelo ajusta la señal simulada con la señal experimental minimizando el sumatorio de los cuadrados de los residuos (Ecuación 4.21).

$$funk = \sum (y_{exp} - y_{calc})^2 \quad [4.22]$$

4.2 Modelo matemático de curvas de rotura

Como se ha indicado en la introducción, las isothermas de adsorción representan la capacidad de adsorción en función de la concentración o presión parcial de adsorbible en el alimento a una temperatura definida (Ecuación 4.23).

$$p_i = P y_{i,0} \quad [4.23]$$

Donde p_i es la presión parcial de adsorbato, P la presión total dentro del lecho e $y_{i,0}$ es la fracción molar de adsorbible en la mezcla alimento.

- Cálculo de la capacidad de adsorción experimental:

Para obtener la capacidad de adsorción en cada experimento de rotura se resuelve el balance de materia de acuerdo a la Ecuación 4.24. A diferencia del caso de los pulsos de adsorción, en este caso no se puede considerar caudal constante debido a las altas concentraciones de adsorbible en la mezcla alimento empleadas. La capacidad de adsorción se calcula empleando los caudales molares.

$$q = \frac{\int_0^{t_{\infty}} (m_{i,0} - m_i) dt - \frac{V_M P_{exp}}{RT_{exp}} y_0}{w_{ads}} \quad [4.24]$$

Donde m_i es el caudal molar de adsorbible, $m_{i,0}$ el caudal molar de adsorbible alimentado, V_M es el volumen muerto de la instalación, y_0 la fracción molar de adsorbible en el alimento, P_{exp} la presión dentro del lecho, T_{exp} la temperatura dentro del lecho, w_{ads} la masa de adsorbente y R la constante universal de los gases.

Para la obtención de la capacidad de adsorción de una curva de rotura hace falta obtener los dos términos del denominador que son: la curva de caudal molar y el volumen muerto del experimento:

El procedimiento de cálculo del valor de la integral se ha llevado a cabo mediante la curva de caudal total (medida y registrada con el MFM) y la concentración de adsorbible a la salida del lecho (medida con un espectrómetro de masas).

El MFM mide el caudal de gas gracias a la relación que establece entre la capacidad calorífica del gas medido, y el calor arrastrado por caudal de un filamento

atemperado dentro del MFM gracias a una corriente eléctrica. Dicha relación se incluye en la constante proporcional que relaciona la señal de medida del MFM con el caudal molar. Cuando la corriente que se está midiendo en el MFM no es de un compuesto puro, sino de una mezcla, la medición de la energía arrastrada por la corriente dependerá de los gases de la mezcla y de la composición de la misma. La señal registrada por el MFM se describe para el caso de mezclas en la Ecuación 4.25:

$$S(\%) = \sum_{i=1}^N k_i m_i \quad [4.25]$$

Donde k_i es la constante de proporcionalidad del compuesto i , m_i el caudal molar del compuesto i y S la señal de medida del MFM.

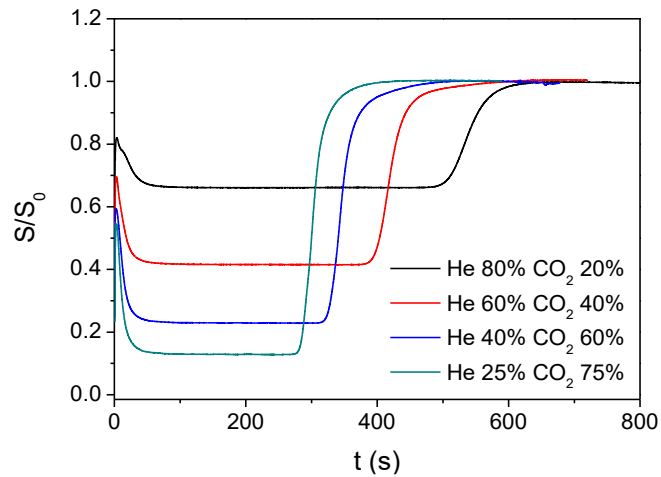


Figura 4.2. Evolución del caudal a la salida del sistema durante los experimentos de curvas de rotura

Cuando a través del MFM pasa la corriente de salida del sistema, la señal medida será la resultante del sumatorio de la señal del portador y el adsorbato.

$$S(\%) = k_{portador} m_{portador} + k_i m_i \quad [4.26]$$

$$S(\%) = k_i m_i \left(\frac{k_{portador} m_{portador}}{k_i m_i} + 1 \right) \quad [4.27]$$

Por otro lado, a tiempo de saturación, la señal medida por el MFM corresponderá a la aportada por la corriente de alimento, variables que se mantienen constantes durante el experimento.

$$S_o(\%) = k_{portador} m_{portador,0} + k_i m_{i,0} \quad [4.28]$$

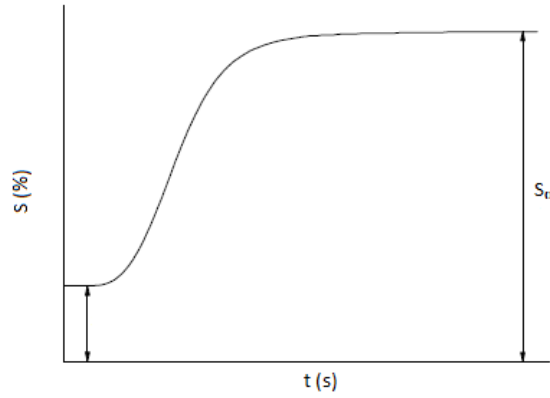


Figura 4.3. Señal tipo del MFM registrada durante los experimentos de curva de rotura

Las variables que son función del tiempo serán la señal del MFM y el caudal molar, que se normalizan dividiendo por el valor de la señal de entrada:

$$\frac{S(\%)}{S_0(\%)} = \frac{m_i}{m_{i,0}} \left(\frac{\left(\frac{k_{portador} m_{portador}}{k_i m_i} + 1 \right)}{\left(\frac{k_{portador} m_{portador,0}}{k_i m_{i,0}} + 1 \right)} \right) \quad [4.28]$$

Para poder referir el caudal molar a variables medibles, se sustituye la variable caudal molar por la variable fracción molar con la Ecuación 4.29. Ésta se mide con el espectrómetro de masas:

$$\frac{m_{portador}}{m_i} = \frac{1-y_i}{y_i} \quad [4.29]$$

$$\frac{S(\%)}{S_0(\%)} = \frac{m_i}{m_{i,0}} \left(\frac{\left(\frac{k_{portador}(1-y_i)}{k_i y_i} + 1 \right)}{\left(\frac{k_{portador}(1-y_{i,0})}{k_i y_{i,0}} + 1 \right)} \right) \quad [4.30]$$

$$\frac{m_i}{m_{i,0}} = \frac{S(\%)}{S_0(\%)} \left(\frac{\left(\frac{k_{portador}(1-y_i)}{k_i y_{i,0}} + 1 \right)}{\left(\frac{k_{portador}(1-y_i)}{k_i y_i} + 1 \right)} \right) \quad [4.31]$$

Sustituyendo la Ecuación 4.31 en la Ecuación 4.24 la capacidad de adsorción queda relacionada con la señal normalizada del caudal molar. Sacando del término integral de la Ecuación 4.21 el caudal molar de entrada, al ser un valor constante, la expresión de capacidad de adsorción queda:

$$q = \frac{m_{i,0} \int_0^{t_{\infty}} \left(1 - \frac{m_i}{m_{i,0}} \right) dt - V_M C_0}{w_{ads}} \quad [4.32]$$

El volumen muerto de la instalación se obtiene a través de un patrón de flujo análogo al de los experimentos de pulsos de adsorción.

Los parámetros que determinan el volumen muerto de la instalación durante la simulación son el volumen del tanque de mezcla perfecta (V_T), el número de tanques de mezcla perfecta (N_T) y el tiempo de retraso sufrido en el tubo con flujo pistón (t_D). El modelo matemático calcula el volumen muerto de la curva de rotura con la Ecuación 4.33. El primer término a la izquierda de la igualdad es el volumen muerto debido a los tanques de mezcla perfecta, el segundo término es el volumen muerto retenido en el tubo de flujo pistón y el tercer término es el volumen muerto entre las partículas del lecho y en los poros de las partículas de adsorbente.

$$V_{M,calc} = N_T V_T + Q_{lab} \frac{P_{lab}}{P_{exp}} \frac{T_{exp}}{T_{lab}} t_D + \pi R^2 L (\varepsilon_l + (1 - \varepsilon_l) \varepsilon_p) \quad [4.33]$$

Resolviendo la Ecuación 4.33 se obtiene el volumen muerto del sistema a las condiciones de presión y temperatura en el experimento y en el laboratorio y en función de la porosidad de partícula y de las dimensiones y porosidad del lecho.

- Ajuste al modelo de isoterma de adsorción:

Una vez calculadas las capacidades de adsorción a cada concentración de adsorbible y temperatura estudiada, se ajustan los resultados al modelo de la isoterma de Langmuir (Ecuación 4.34) o doble Langmuir (Ecuación 4.35). El modelo de isoterma de doble Langmuir se ha empleado para ajustar la isoterma de adsorción en el caso de las zeolitas.

$$q_i = \frac{q_{max,i} b_i p_i}{1 + b_i p_i} \quad [4.34]$$

$$q_i = \frac{q_{max1,i} b_{1,i} p_i}{1 + b_{1,i} p_i} + \frac{q_{max2,i} b_{2,i} p_i}{1 + b_{2,i} p_i} \quad [4.35]$$

$$b_i = b_{i,0} \exp\left(\frac{-\Delta H_{ads}}{RT}\right) \quad [4.36]$$

Para las curvas de rotura multicomponente, la capacidad de adsorción del lecho de cada compuesto de la mezcla se ha descrito mediante el modelo de isoterma de Langmuir Extendido para mezclas multicomponente (Ecuación 2.21). Para ello se han

empleado los coeficientes de la isoterma de Langmuir de cada compuesto puro en la isoterma de Langmuir Extendido.

- Modelado de curvas de rotura

Se ha empleado un modelo matemático capaz de reproducir la adsorción en lecho fijo con el objetivo de reproducir curvas de rotura simuladas y compararlas con los resultados experimentales. El modelo matemático consiste en un conjunto de ecuaciones fundamentales de balance de materia, calor y cantidad de movimiento. Las suposiciones del modelo para las curvas de rotura son:

- 1) Los gradientes de concentraciones y temperatura en el eje radial son despreciables
- 2) La cantidad adsorbida de cada compuesto se define con el modelo de la isoterma de Langmuir (simple o doble). En la adsorción de mezclas multicomponente se emplea el modelo de Langmuir Extendido.
- 3) La transferencia de materia en la partícula se describe con un modelo LDF bidisperso. Primero se consideran en serie la transferencia a través de la capa límite y macroporos y a continuación la transferencia de materia en microporos.

El conjunto de ecuaciones del modelo se presenta en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1. Modelo matemático empleado para la simulación de curvas de rotura.

Balance de materia total entre huecos de partículas

$$\varepsilon_l \frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial z}(u C) - (1 - \varepsilon_l) \frac{3}{R_p} \sum_{i=1}^{i=n} k_{macro,i} (C y_i - c_{macro,i})$$

Balance de materia del compuesto i entre los huecos de partículas

$$\varepsilon_l \frac{\partial (C y_i)}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial z}(u C y_i) + D_L \varepsilon_l \frac{\partial}{\partial z} \left(C \frac{\partial y_i}{\partial z} \right) - (1 - \varepsilon_l) \frac{3}{R_p} k_{macro,i} (C y_i - c_{macro,i})$$

Balance de materia en macroporos

Balance de materia en microporos

$$\varepsilon_p \frac{\partial c_{macro,i}}{\partial t} = \frac{3}{R_p} k_{macro,i} (C y_i - c_{macro,i}) - \rho_p 15 \left(\frac{D_c}{r_c^2} \right)_i (n_i^* - n_i) \frac{\partial n_i}{\partial t} = 15 \left(\frac{D_c}{r_c^2} \right)_i (n_i^* - n_i)$$

Balance de cantidad de movimiento

Coefficiente de dispersión axial

$$-\frac{\partial P}{\partial z} = \frac{150 \mu (1 - \varepsilon_l)^2}{\varepsilon_l^3 4 R_p^2} u + \frac{1.75 (1 - \varepsilon_l) \rho_g}{\varepsilon_l^3 2 R_p} u^2 \quad D_L = 0.73 D_m + \frac{u R_p / \varepsilon_l}{1 + \frac{9.49 \varepsilon_l D_m}{2 u R_p}}$$

Balance de energía entre huecos de partículas

$$\frac{\partial}{\partial t} (\varepsilon_l c_{vg} C T_g) = \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} - \frac{\partial}{\partial z} (u C c_{pg} T_g) + (1 - \varepsilon_l) \frac{3}{R_p} h_{sg} (T_s - T_g) - \frac{2}{R_w} h_w (T_g - T_w)$$

Balance de energía en las partículas de adsorbente

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\rho_p c_{ps} T_s + \varepsilon_p c_{vg} T_s \sum_{i=1}^{i=n} c_{macro,i} \right) = \rho_p \sum_{i=1}^{i=n} \left(Q_{st,i} \frac{\partial n_i}{\partial t} \right) - \frac{3}{R_p} h_{sg} (T_s - T_g)$$

Balance de energía en la pared del lecho de adsorción

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho_w c_{pw} T_w) = \frac{2 \pi R_w}{S_w} h_w (T_g - T_w) - \frac{2 \pi (R_w + e_w)}{S_w} U (T_w - T_{ext})$$

Coefficiente de transferencia de calor adsorbente-gas

$$h_{sg} = \frac{k_g}{2 R_p} (2 + 1.1 Re^{0.6} Pr^{1/3})$$

Coefficiente de transferencia de materia externa

Coefficiente de transferencia de materia en macroporos

$$k_f = \frac{u}{\varepsilon_l Sc^{2/3}} \left(\frac{0.765}{Re^{0.82}} + \frac{0.365}{Re^{0.386}} \right) \quad k_{macro} = \left(\frac{1}{\frac{5 D_m \varepsilon_p}{\tau R_p} + \frac{1}{k_f}} \right)^{-1}$$

La transferencia de materia en la capa límite y en macroporos se describe por la constante k_{macro} donde la fuerza impulsora es el incremento entre la concentración del compuesto i en el fluido y la concentración media del compuesto i en el fluido. La transferencia de materia en microporos se describe por la constante de difusión de la fase adsorbida D_c/r_c^2 donde la fuerza impulsora es el incremento de concentración en la fase adsorbida respecto a la concentración de equilibrio. El intercambio de calor entre las partículas de adsorbente y el gas se expresa mediante el coeficiente h_{SG} , que se calcula con la correlación expresada en la Tabla 3.1. El intercambio de calor hacia el exterior del lecho de adsorción se describe mediante dos parámetros: el coeficiente de transmisión de calor entre el gas a la pared del lecho (h_w) y el coeficiente de transmisión de calor de la pared a los alrededores del lecho (U).

Las ecuaciones diferenciales en derivadas parciales se han resuelto empleando el paquete ODEPACK [82]. El programa resuelve numéricamente el modelo de forma análoga a los experimentos de pulsos de adsorción.

4.3 Modelo matemático de ciclos PSA

Se han realizado experimentos PSA de purificación de hidrógeno en el laboratorio y se ha empleado un modelo matemático para resolver las ecuaciones de balance de materia, energía y cantidad de movimiento. A través de la comparación de los resultados experimentales y la simulación se busca validar el programa de simulación que resuelve el modelo por ordenador. Para ello se han reproducido con el modelo los resultados de rendimiento de ciclo y las variables de operación registradas obtenidos durante los experimentos.

Las ecuaciones de balance de materia, calor y cantidad de movimiento y las ecuaciones de cinética y equilibrio de adsorción son las mismas que se han explicado en la Sección 4.2 (Tabla 4.1).

En el modelo matemático se pueden describir 9 tipos de etapas diferentes en función de las corrientes de entrada y salida y las condiciones de contorno. Las etapas disponibles para el modelo se muestran en la Figura 4.4. Se designa con los números 0 y 1 a los extremos del lecho. Así es posible seleccionar el sentido de la corriente que circula durante la etapa: sentido paralelo (0) o en contracorriente (1). Las etapas disponibles son:

Tipo 0: Corresponde a una etapa de espera donde el lecho se encuentra en estado estático.

Tipo 1: Etapa de alimentación a presión constante en paralelo. Se introduce el alimento por el extremo 0 del lecho obteniendo producto ligero por el extremo 1.

Tipo 2: Etapa de despresurización en contracorriente. El extremo 1 del lecho se encuentra cerrado y por el extremo 0 sale una corriente de gas. La presión dentro del lecho es función del tiempo.

Tipo 3: Etapa de presurización en paralelo. Con el extremo 1 del lecho cerrado se alimenta una corriente de hidrógeno lo que provoca un aumento de presión dentro del lecho que es función del tiempo.

Tipo 4: Esta etapa es una alimentación en contracorriente a presión constante. Con este tipo se simula la etapa de purga con hidrógeno en contracorriente.

Tipo 5: Etapa de despresurización en paralelo. Esta etapa reduce la presión del lecho de manera inversa a la etapa Tipo 2.

Tipo 6: Etapa de presurización del lecho en contracorriente. Se aumenta la presión en función del tiempo alimentando una corriente por el extremo 1 del lecho manteniéndose el extremo 0 cerrado.

Tipo 7 y Tipo 8: Este tipo de etapa se emplean para simular la etapa de igualación de presión. La etapa Tipo 7 es en paralelo y la etapa Tipo 8 es en contracorriente.

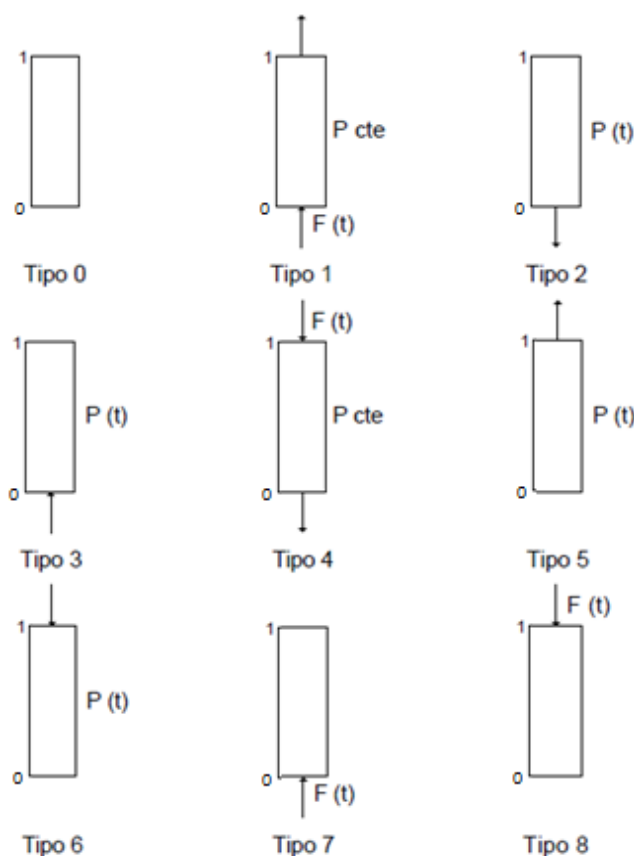


Figura 4.4. Tipos de etapa para la simulación de ciclos PSA.

La corriente $F(t)$ se describe en cada etapa como mezcla alimento, producto ligero (refinado) o producto pesado (extracto). Por ejemplo, la etapa Tipo 1 puede ser la etapa de adsorción si se indica que la corriente de entrada $F(t)$ es la mezcla alimento

y que el lecho se encuentra a la presión de trabajo (P_H), o bien que es una etapa de purga en paralelo indicando que la corriente $F(t)$ es una corriente de refinado y el lecho se encuentra a presión baja (P_L). El modelo matemático simula el proceso PSA para un único lecho de adsorción, por lo que el ciclo se describe como una sucesión de etapas en serie de acuerdo al tipo de ciclo que se quiere simular. La diferencia entre las distintas etapas reside en las condiciones de contorno que se imponen en los extremos 0 y 1 del lecho.

Éstas se detallan en la Tabla 4.2 [83]. La resolución numérica del modelo matemático es análoga al método empleado en la resolución del modelo matemático en las curvas de rotura.

Tabla 4.2. Modelo matemático ciclos PSA

Etapas	Condiciones de contorno	
Tipo 0	$x = 0 \quad \frac{\partial P}{\partial x} = 0$ $x = 0 \quad \frac{\partial y_i}{\partial x} = 0$ $x = 0 \quad \frac{\partial T_g}{\partial x} = 0$	$x = 1 \quad \frac{\partial P}{\partial x} = 0$ $x = 1 \quad \frac{\partial y_i}{\partial x} = 0$ $x = 1 \quad \frac{\partial T_g}{\partial x} = 0$
Tipo 1	$x = 0 \quad uC - u_{lab} \frac{P_{lab}}{RT_{lab}} = 0$ $x = 0 \quad -\varepsilon_l \frac{D_L}{L} C \frac{\partial y_i}{\partial x} + uCy_i - u_{lab} \frac{P_{lab}}{RT_{lab}} y_{i,1} = 0$ $x = 0 \quad -\frac{\lambda}{L} \frac{\partial T_g}{\partial x} + uCc_p T_g - u_{lab} \frac{P_{lab}}{R} c_p = 0$	$x = 1 \quad P - P_{lab} = 0$ $x = 1 \quad \frac{\partial y_i}{\partial x} = 0$ $x = 1 \quad \frac{\partial T_g}{\partial x} = 0$
Tipo 2	$x = 0 \quad P = A_0 + A_1 \exp(-t/t_1) + A_2 \exp(-t/t_2)$ $x = 0 \quad \frac{\partial y_i}{\partial x} = 0$ $x = 0 \quad \frac{\partial T_g}{\partial x} = 0$	$x = 1 \quad \frac{\partial P}{\partial x} = 0$ $x = 1 \quad \frac{\partial y_i}{\partial x} = 0$ $x = 1 \quad \frac{\partial T_g}{\partial x} = 0$
Tipo 3	$x = 0 \quad P = A_0 + A_1 \exp(-t/t_1) + A_2 \exp(-t/t_2)$ $x = 0 \quad -\varepsilon_l \frac{D_L}{L} C \frac{\partial y_i}{\partial x} + u(y_i - y_{i,1}) = 0$ $x = 0 \quad -\frac{\lambda}{L} \frac{\partial T_g}{\partial x} + uCc_p (T_g - T_{lab}) = 0$	$x = 1 \quad \frac{\partial P}{\partial x} = 0$ $x = 1 \quad \frac{\partial y_i}{\partial x} = 0$ $x = 1 \quad \frac{\partial T_g}{\partial x} = 0$
Tipo 4	$x = 0 \quad P - P_{lab} = 0$ $x = 0 \quad \frac{\partial y_i}{\partial x} = 0$ $x = 0 \quad \frac{\partial T_g}{\partial x} = 0$	$x = 1 \quad uC - u_{lab} \frac{P_{lab}}{RT_{lab}} = 0$ $x = 1 \quad -\varepsilon_l \frac{D_L}{L} C \frac{\partial y_i}{\partial x} + uCy_i - u_{lab} \frac{P_{lab}}{RT_{lab}} y_{i,1} = 0$ $x = 1 \quad -\frac{\lambda}{L} \frac{\partial T_g}{\partial x} + uCc_p T_g - u_{lab} \frac{P_{lab}}{R} c_p = 0$
Tipo 5	$x = 0 \quad \frac{\partial P}{\partial x} = 0$ $x = 0 \quad \frac{\partial y_i}{\partial x} = 0$ $x = 0 \quad \frac{\partial T_g}{\partial x} = 0$	$x = 1 \quad P = A_0 + A_1 \exp(-t/t_1) + A_2 \exp(-t/t_2)$ $x = 1 \quad \frac{\partial y_i}{\partial x} = 0$ $x = 1 \quad \frac{\partial T_g}{\partial x} = 0$
Tipo 6	$x = 0 \quad \frac{\partial P}{\partial x} = 0$ $x = 0 \quad \frac{\partial y_i}{\partial x} = 0$ $x = 0 \quad \frac{\partial T_g}{\partial x} = 0$	$x = 1 \quad P = A_0 + A_1 \exp(-t/t_1) + A_2 \exp(-t/t_2)$ $x = 1 \quad -\varepsilon_l \frac{D_L}{L} C \frac{\partial y_i}{\partial x} + u(y_i - y_{i,1}) = 0$ $x = 1 \quad -\frac{\lambda}{L} \frac{\partial T_g}{\partial x} + uCc_p (T_g - T_{lab}) = 0$
Tipo 7	$x = 0 \quad uC - F_{alim} = 0$ $x = 0 \quad -\varepsilon_l \frac{D_L}{L} C \frac{\partial y_i}{\partial x} + uCy_i - F_{alim} y_{i,1} = 0$ $x = 0 \quad -\frac{\lambda}{L} \frac{\partial T_g}{\partial x} + uCc_p T_g - F_{alim} c_p T_{lab} = 0$	$x = 1 \quad \frac{\partial P}{\partial x} = 0$ $x = 1 \quad \frac{\partial y_i}{\partial x} = 0$ $x = 1 \quad \frac{\partial T_g}{\partial x} = 0$
Tipo 8	$x = 0 \quad \frac{\partial P}{\partial x} = 0$ $x = 0 \quad \frac{\partial y_i}{\partial x} = 0$ $x = 0 \quad \frac{\partial T_g}{\partial x} = 0$	$x = 1 \quad uC - F_{alim} = 0$ $x = 1 \quad -\varepsilon_l \frac{D_L}{L} C \frac{\partial y_i}{\partial x} + uCy_i - F_{alim} y_{i,1} = 0$ $x = 1 \quad -\frac{\lambda}{L} \frac{\partial T_g}{\partial x} + uCc_p T_g - F_{alim} c_p T_{lab} = 0$

5 Resultados

5.1 Caracterización de sólidos

En este apartado se recogen los resultados de la caracterización de los diferentes sólidos adsorbentes estudiados.

5.1.1 Porosimetría de Hg

Los estudios de porosimetría de mercurio han sido realizados con el objetivo de determinar la macroporosidad de los sólidos, la densidad de partícula y la porosidad de partícula. Se muestra a continuación la distribución de tamaño de poro de los diferentes sólidos estudiados.

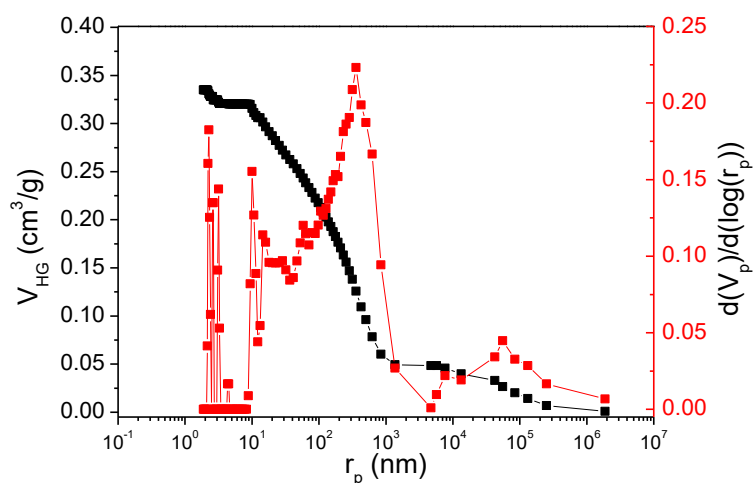


Figura 5.1. Distribución de tamaño de poro del carbón activado BPL.

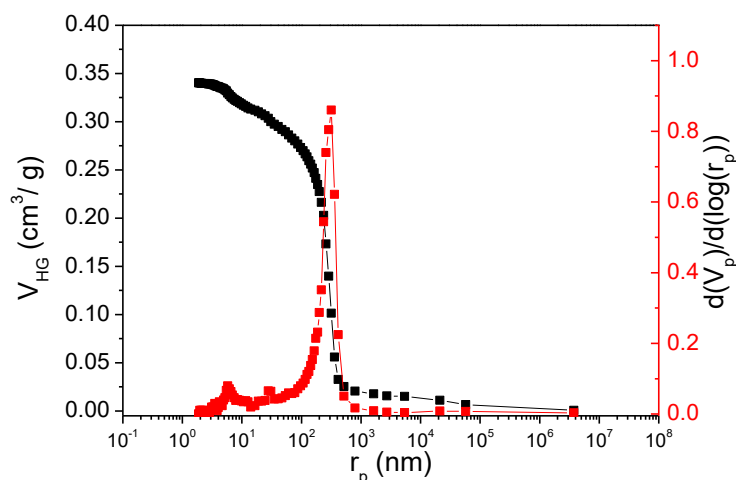


Figura 5.2. Distribución de tamaño de poro del Zeolita 13X

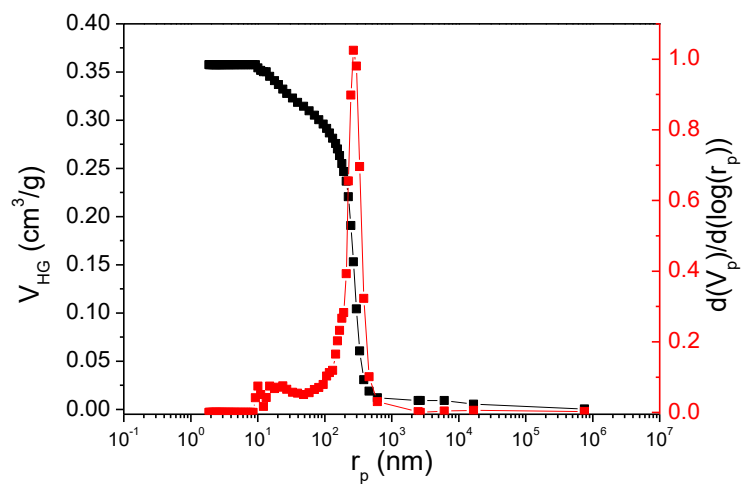


Figura 5.3 Distribución de tamaño de poro de Zeolita CaX.

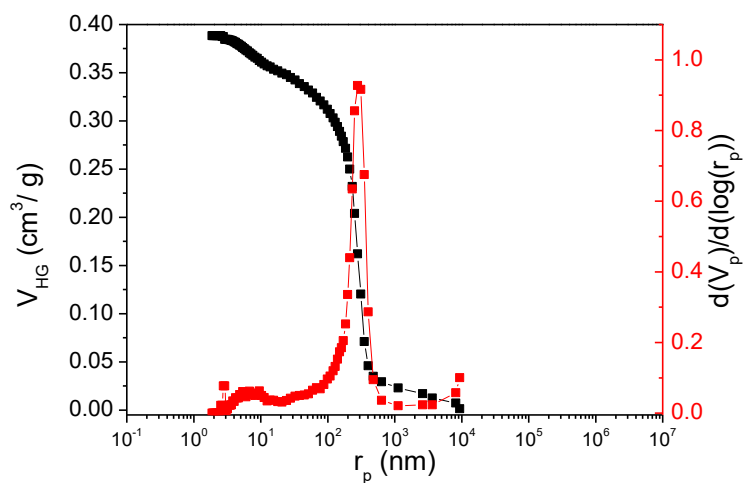


Figura 5.4. Distribución de tamaño de poro de Zeolita MgX.

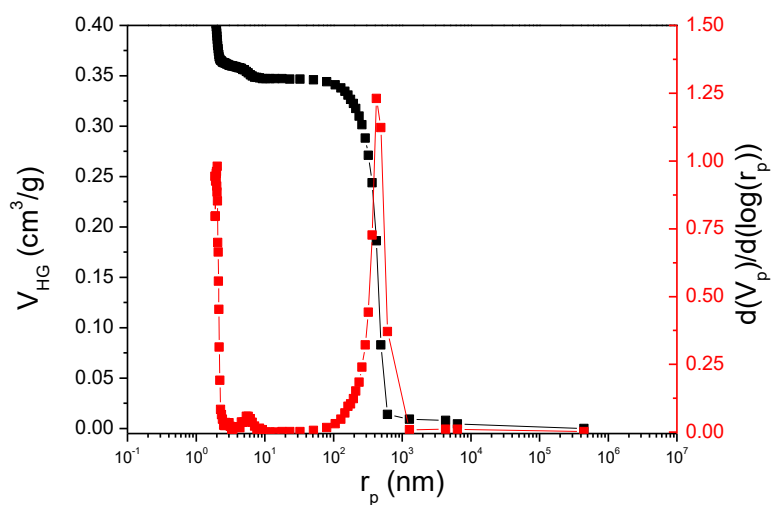


Figura 5.5. Distribución de tamaño de poro de MOF UTSA 16.

El carbón activado BPL (Figura 5.1) es el que presenta una distribución de tamaño de poro más heterogénea en comparación con los demás sólidos. Esto se debe principalmente al proceso de activación de este tipo de materiales durante su fabricación, que genera de manera aleatoria la estructura meso y macroporosa.

En la porosimetría de mercurio de las zeolitas se observa una distribución de meso y macroporos estrecha. Las zeolitas de CaX y MgX tienen prácticamente la misma distribución de poro que la zeolita original, lo que significa que el proceso de intercambio iónico no ha afectado a la estructura porosa de las zeolitas.

Por último, la UTSA-16 (Figura 5.5) presenta una estructura meso y macroporosa estrecha. El máximo de la gráfica de distribución muestra que los poros son un ligeramente más grandes que la zeolita X. La UTSA-16 se ha sintetizado en el laboratorio, por lo que es importante como primer paso certificar su estructura macroporosa, similar a la de los adsorbentes comerciales, para poder considerarlo un sólido adecuado para la adsorción.

5.1.2 Porosimetría de N_2

Se ha realizado el análisis de porosimetría de N_2 con el que se ha analizado la isoterma de adsorción de N_2 y su reversibilidad. La presencia de histéresis en el ciclo de adsorción-desorción de N_2 significa que hay presencia de mesoporosidad debido a la condensación de N_2 en los poros del material [20]. Se puede concluir que todos los sólidos tienen mesoporosidad atendiendo a las Figura 5.6 a Figura 5.10.

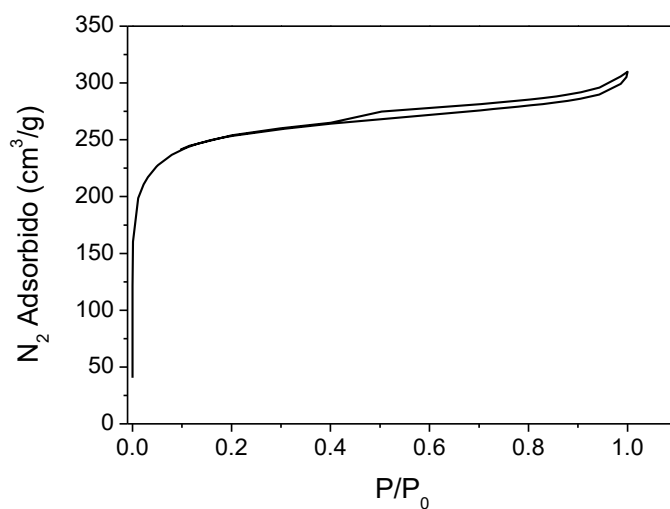


Figura 5.6. Isotherma de N_2 del carbón activado BPL.

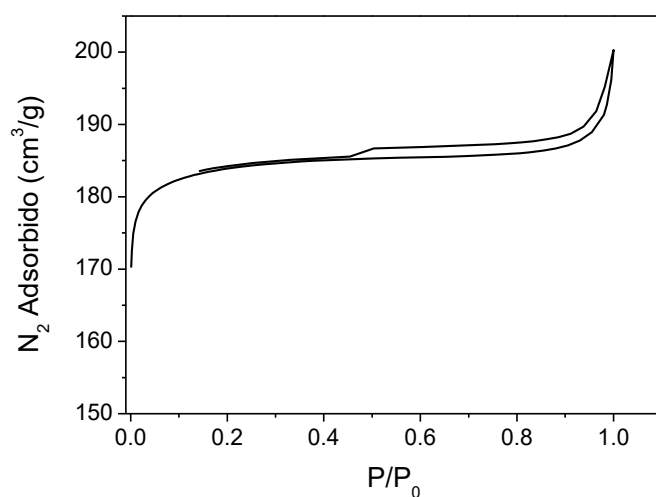
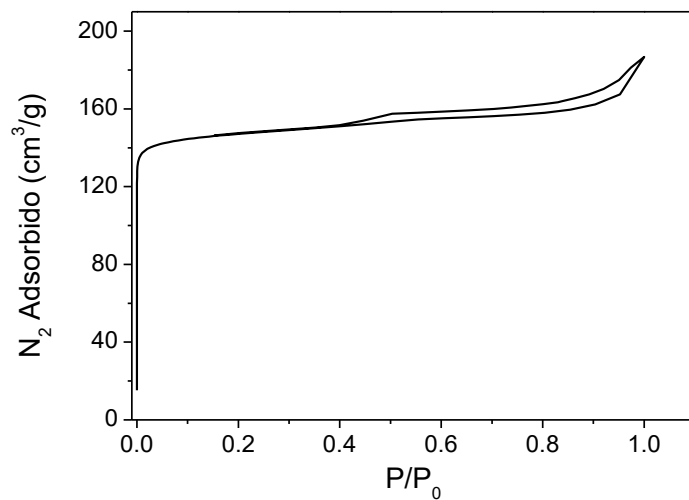
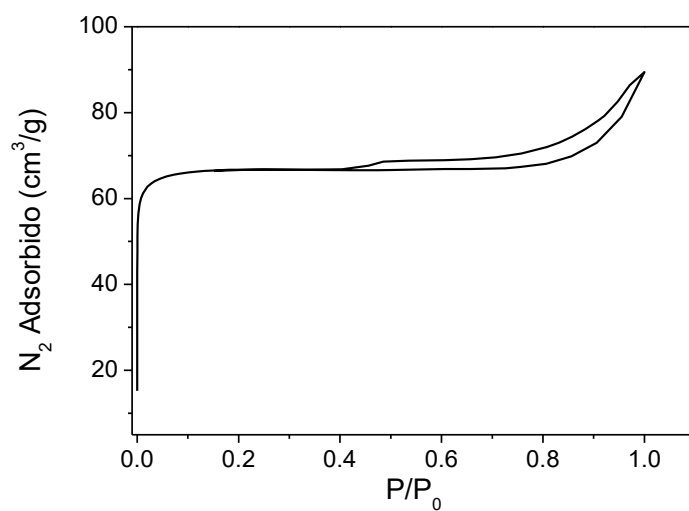
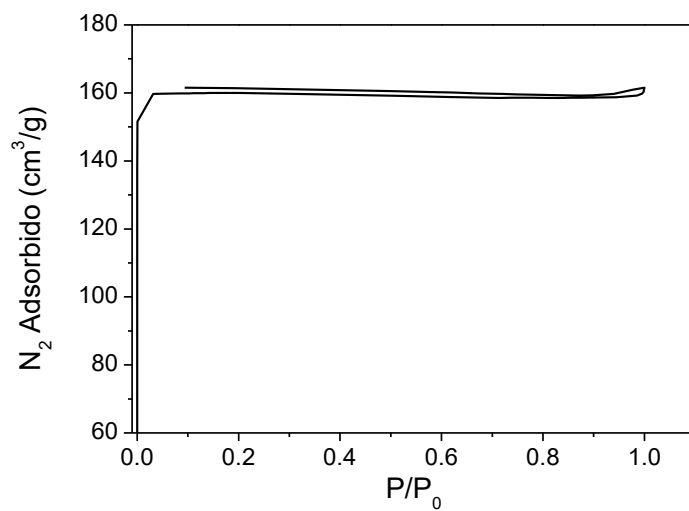


Figura 5.7. Isotherma de N_2 de la zeolita 13X.

**Figura 5.8. Isotherma de N₂ de la zeolita CaX****Figura 5.9. Isotherma de N₂ de la zeolita MgX****Figura 5.10. Isotherma de N₂ de análisis BET de la MOF UTSA 16.**

De los estudios de la isoterma de N_2 se ha obtenido el valor de la superficie porosa y el volumen de microporos (Tabla 5.1). El carbón activado BPL es el sólido que mayor volumen de microporos presenta y, por consiguiente, una mayor superficie. Se observa que, tras el intercambio iónico, la zeolita CaX tiene un volumen de microporos un 26 % inferior respecto a la zeolita de partida. En el caso de la MgX se aprecia una disminución más acentuada, alcanzando la pérdida de microporosidad respecto a la zeolita de partida un 66 %. La pérdida de volumen de microporos puede deberse a que durante el intercambio iónico se haya destruido parte de la microporosidad. En el caso de la zeolita CaX la pérdida de superficie BET es reducida en comparación con la zeolita MgX. Ambas zeolitas se han intercambiado con una disolución de cloruro por lo que tiene que ser el intercambio con el catión de Mg lo que provoca la pérdida de porosidad en la zeolita. De la porosimetría de N_2 de la UTSA-16 se observa que es un material microporoso.

Tabla 5.1. Valores de porosidad del análisis de la isoterma de N_2 .

Sólido	V_{micro} (cm^3/g)	S_{BET} (m^2/g)
Carbón activado BPL	0.337	870
Zeolita 13X	0.271	562
Zeolita CaX	0.199	540
Zeolita MgX	0.093	246
UTSA-16	0.246	661

5.1.3 Fluorescencia de Rayos X (FRX)

Se han realizado análisis de fluorescencia de rayos X a los sólidos de zeolita. El objetivo del análisis es evaluar el grado de intercambio de cationes. Se ha realizado el análisis en la zeolita sin intercambiar para conocer el punto de partida de la composición elemental. En la Tabla 5.2 se muestran los resultados obtenidos. La zeolita 13X tiene como catión mayoritario el Na el cual se intercambia por Ca y Mg en las zeolitas correspondientes.

Tabla 5.2. Análisis elemental por FRX de las zeolitas 13X, CaX y MgX

Zeolita 13X		Zeolita CaX		Zeolita MgX	
Elemento	(%)	Elemento	(%)	Elemento	(%)
O	46.64	O	46.25	O	47.98
Si	24.07	Si	23.34	Si	23.85
Al	16.58	Al	16.15	Al	18.22
Na	11.75	Ca	10.90	Na	5.41
K	0.42	Na	1.99	Mg	3.75
Fe	0.20	Cl	0.86	Fe	0.26
Cl	0.17	Fe	0.22	K	0.25
S	0.12	K	0.2	Cl	0.18
Ca	0.03	P	0.22	Ca	0.04
Ti	0.02	S	0.06	S	0.04

Observando la composición de la zeolita 13X se observa el grado de intercambio iónico. En ambos casos se aprecia variación en la composición de la zeolita 13X tras el intercambio tanto para la CaX como para la MgX. La zeolita 13X parte de una proporción del 11.75 % de Na. Tras el intercambio con CaCl_2 se reduce el contenido elemental de Na al 1.90 % y se obtiene un 10.90 % de Ca. Este valor es casi el mismo porcentaje que tiene de Na la zeolita 13X, lo que indica que se ha conseguido un buen grado de intercambio iónico. La zeolita MgX ha reducido el contenido de Na al 5.41 %, la mitad del contenido en Na respecto a la zeolita 13X. En cambio, la cantidad de Mg en el sólido ha alcanzado una proporción del 3.75 %. En comparación al grado de intercambio de la CaX cabe destacar un bajo nivel de intercambio iónico en la síntesis de MgX. Zhang et al. [84] realizaron un estudio del intercambio iónico de la

zeolita 13X con Mg, Ca, Sr y Ba donde encontraron que el grado de intercambio iónico de la MgX resultó el más bajo de todos los casos estudiados, aun realizando el intercambio con la zeolita en forma de polvo (sin extrudar). Chandrasekhar y Pramada estudiaron el intercambio de zeolita 13X con Mg y también obtuvieron un intercambio pobre entre los iones de Na y Mg [85].

Estos resultados unidos al de volumen de poros (Tabla 5.1) muestran que el método de intercambio es más efectivo a la hora de intercambiar cationes Ca que cationes Mg en zeolita 13X.

5.1.4 Difracción de Rayos X (DRX)

Con el análisis DRX se ha buscado comprobar si el proceso de intercambio iónico en zeolitas y su posterior calcinación ha afectado a la estructura cristalina de los sólidos. En la Figura 5.11 se muestran los difractogramas obtenidos para la zeolita CaX y MgX.

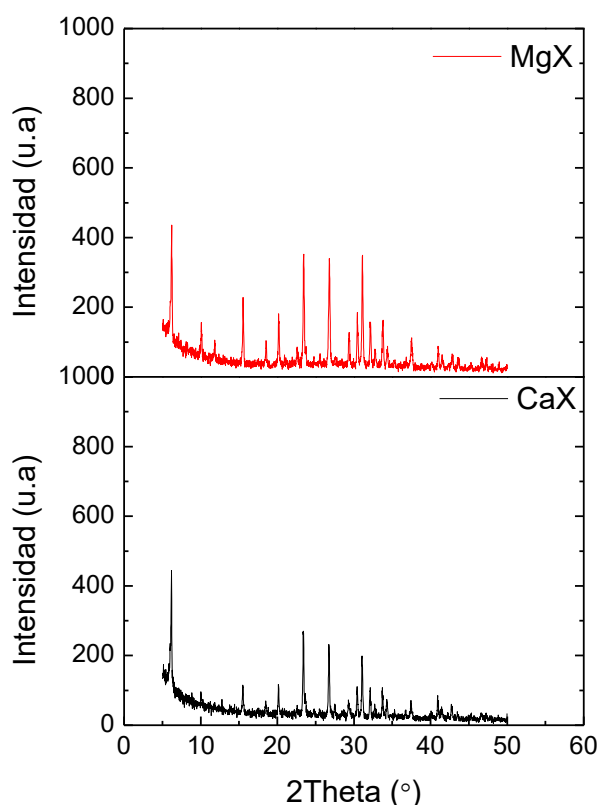


Figura 5.11. Difractogramas de zeolita MgX y CaX.

La estructura cristalina de las dos zeolitas presenta los picos de difracción a los mismos valores de 2theta. Ambas zeolitas poseen la misma estructura cristalina. El difractograma de la zeolita 13X se ha consultado en bibliografía [86] y se ha observado que las zeolitas CaX y MgX presentan los picos del difractograma de la estructura de faujasita.

5.1.5 Microscopía electrónica de barrido

Se han realizado estudios de microscopía electrónica de barrido de la zeolita 13X y del MOF UTSA-16 aglomerado para determinar el tamaño de cristal. En la Figura 5.12 se muestra una imagen obtenida del microscopio para el UTSA 16 en donde se observa la superficie del pellet extruido en el laboratorio. Se puede apreciar una distribución de tamaño de cristal relativamente amplio, de 1 a 5 μm .

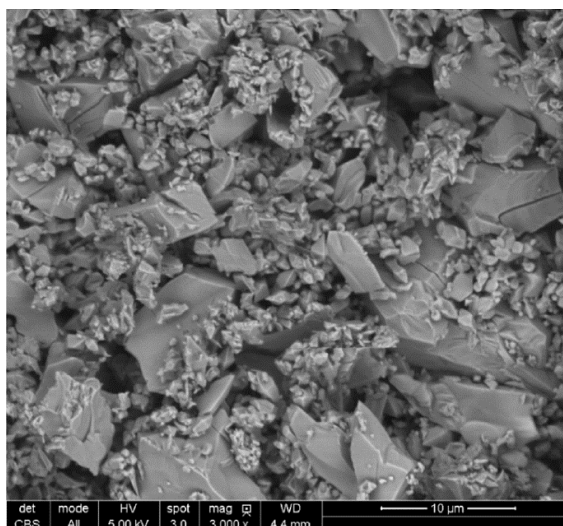


Figura 5.12. Imagen SEM de la superficie del pellet de UTSA-16.

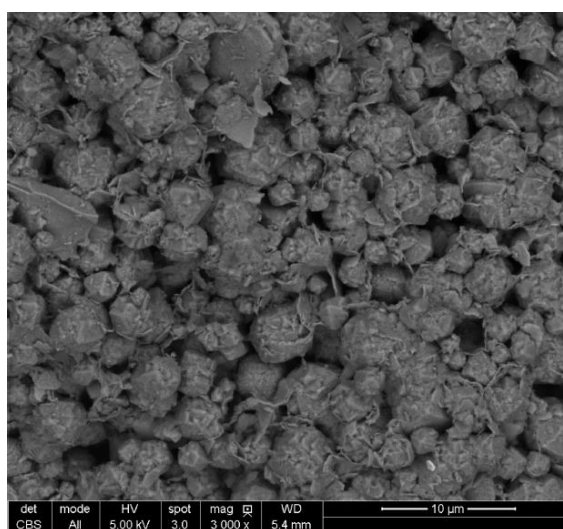


Figura 5.13. Imagen SEM de la superficie del pellet de zeolita 13X.

En la Figura 5.13 se muestra una imagen del estudio de microscopía de la zeolita 13X, en donde se pueden apreciar las partículas de aglomerante y los cristales zeolíticos.

5.2 Resultados pulsos de adsorción.

En este apartado se muestran los resultados obtenidos de pulsos de adsorción en los adsorbentes estudiados: carbón activado BPL, zeolita CaX y zeolita MgX.

5.2.1 Pulsos de adsorción en carbón BPL

Se han realizado experimentos de adsorción en un lecho de carbón activado BPL. Se ha estudiado la dispersión sufrida por un pulso de un gas adsorbible en una corriente de un portador que no se adsorbe a su paso por el lecho. En todos los casos el portador empleado en los experimentos ha sido He. Se ha estudiado la adsorción en carbón activado a 343, 323, 308 y 288 K. En cada temperatura se ha estudiado el pulso de adsorción a un caudal total de 0.5, 1.0, 1.5 y 2 ml/s.

En la Tabla 5.3 se recogen las propiedades del adsorbente que son necesarias para resolver las ecuaciones del modelo matemático de adsorción. Los valores de la difusividad de la mezcla adsorbible-portador se han obtenido con el programa AspenPlus. La tortuosidad se ha tomado como un valor de 3.

Tabla 5.3. Propiedades del sólido carbón activado BPL.

Adsorbente	Carbón activado
Masa de adsorbente (kg)	$8.30 \cdot 10^{-4}$
Porosidad de partícula	0.312
Volumen de microporos (cm³/g)	0.3836
Diámetro del lecho (m)	$9.0 \cdot 10^{-3}$
Diámetro de partícula (m)	$1.5 \cdot 10^{-3}$
Densidad de partícula (kg/m³)	932
Porosidad de lecho	0.5
Tortuosidad	3
Temperatura de laboratorio (K)	298

Antes de los experimentos de adsorción se han realizado experimentos de volumen muerto para obtener el parámetro de volumen de tanque (V_T) para cada condición experimental de caudal y temperatura. Se ha estudiado la dispersión de un

pulso de He en una corriente de N_2 que actúa como portador y se ha obtenido el valor del primer momento del pulso de He de acuerdo a la Ecuación 4.5. Con el modelo matemático se ha ajustado un pulso simulado al pulso experimental modificando el parámetro V_T . Con esto se obtiene el valor del volumen del tubo de flujo pistón V_D del volumen muerto. En la Figura 5.14 se muestran los pulsos experimentales y los simulados de He obtenidos con el modelo.

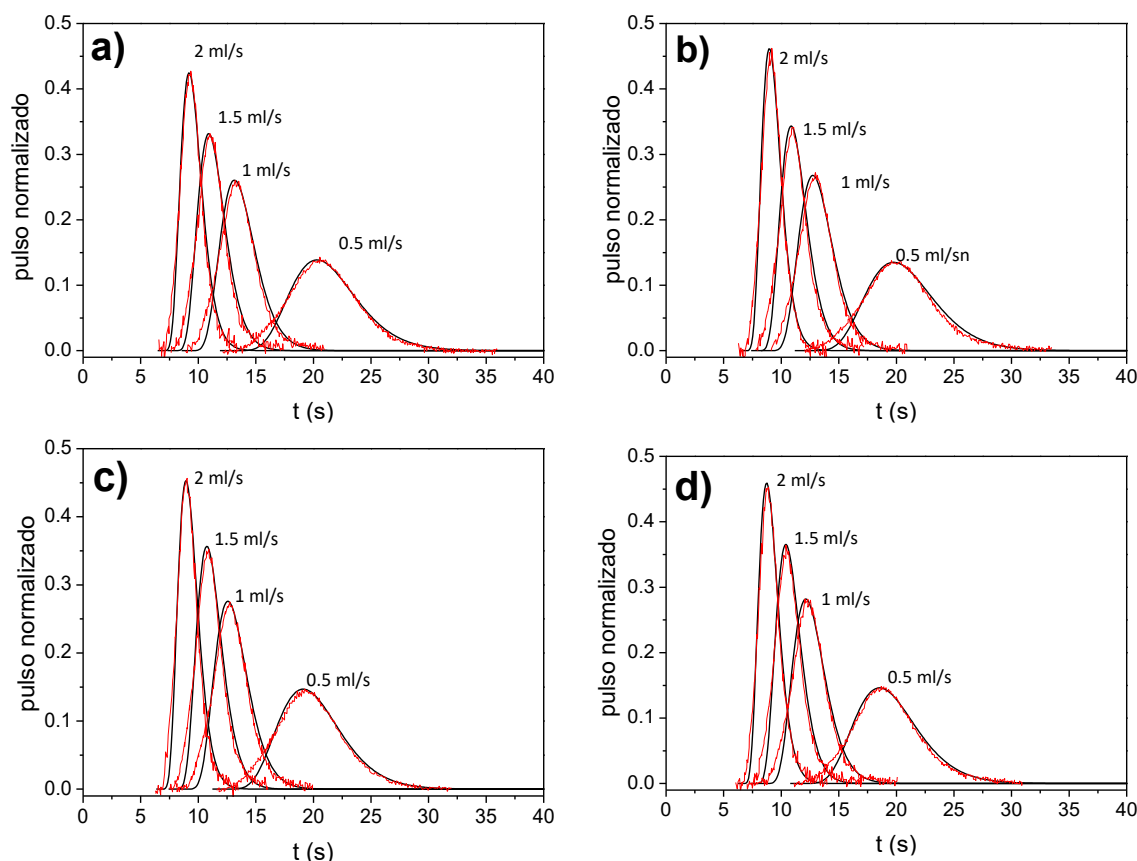


Figura 5.14. Pulsos experimentales (rojo) y simulados (negro) en carbón activado BPL de He a diferentes caudales a a) 288 K, b) 308 K, c) 323 K y d) 343 K.

Se observa que la dispersión experimentada por los pulsos de He varía en función del caudal. A un caudal de 2 ml/s el pulso tiene una forma más estrecha y alargada mientras que a un caudal de 0.5 ml/s el pulso adopta una forma ancha y baja. A diferentes temperaturas no se aprecia variación en la forma del pulso. Esto es debido a que, al no haber adsorción, la dispersión del pulso únicamente es función de la dispersión axial del He en la corriente de portador.

En la Figura 5.15, Figura 5.16, Figura 5.18, Figura 5.19 y Figura 5.20 se muestran los pulsos experimentales y simulados de los gases estudiados sobre carbón activado

BPL. El valor de la constante de difusión de la fase adsorbida (D_d/r_c^2) se ha obtenido de los ajustes de las curvas simuladas (negras) con las experimentales (rojas). A partir de este punto se va a emplear el término constante de difusión o constante difusional para referirse a la constante de difusión de la fase adsorbida para facilitar la lectura. El valor de la constante de Henry (K_H) se ha obtenido a partir de la constante adimensional de Henry (K_c) calculada con la Ecuación 4.2.

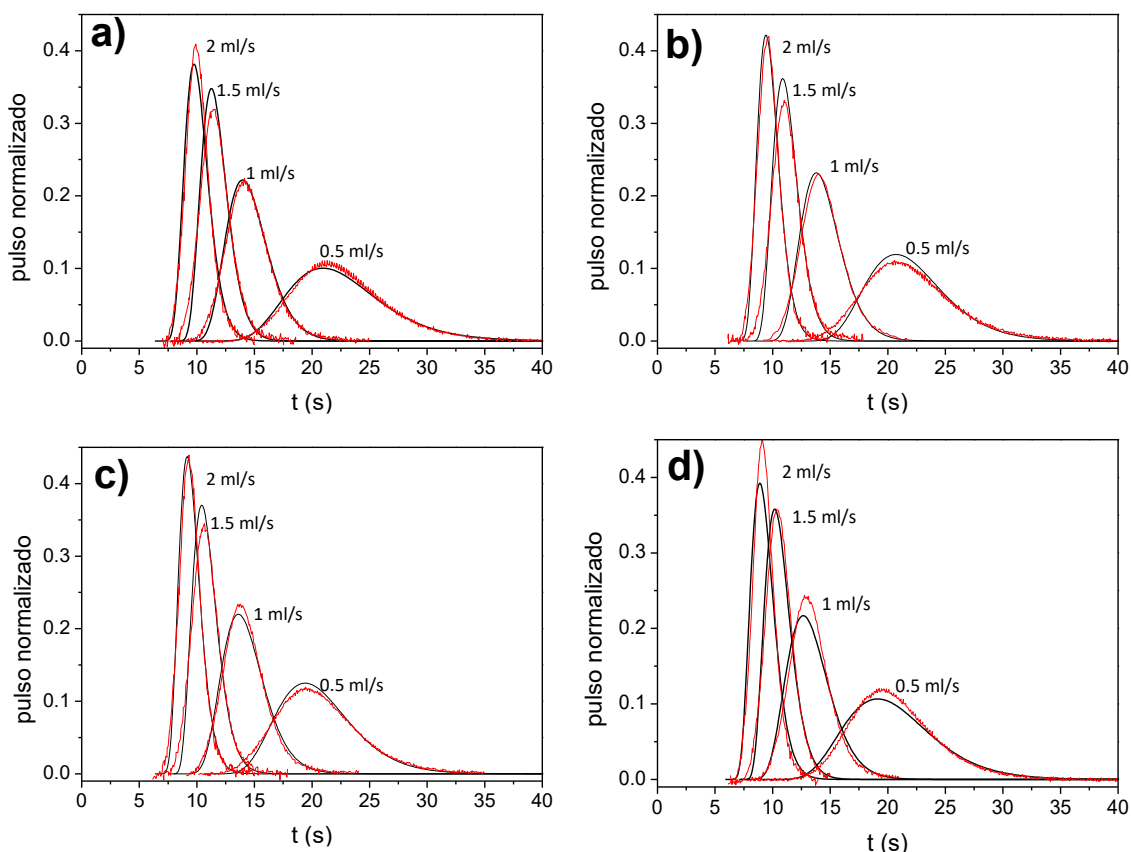


Figura 5.15. Pulsos experimentales (rojo) y simulados (negro) en carbón activado BPL de H_2 a diferentes caudales a a) 288 K, b) 308 K, c) 323 K y d) 343 K.

En los experimentos con H_2 sobre carbón activado BPL se ha encontrado que los pulsos de adsorción son muy similares a los obtenidos con He. La similitud en el perfil de los pulsos de H_2 y los pulsos de He significa que se la cantidad adsorbida de H_2 en carbón activado BPL no es apreciable en las condiciones estudiadas (Figura 5.17). Para ambos gases, el valor del primer momento tiene valores muy parecidos para cada condición experimental. Aplicando la Ecuación 4.2 no se obtienen valores de la constante de Henry para el H_2 , ya que la resta del primer momento de cada gas tiende a cero. En la literatura se puede encontrar un estudio sobre la adsorción de H_2 sobre carbón activado BPL a 303 K, en donde no se aprecia adsorción de H_2 en el adsorbente

hasta una presión de 5 atm [43]. En el caso del H_2 no se han obtenido valores cuantitativos de la constante difusional ya que, en el modelo matemático, el parámetro no tiene un peso significativo para el cálculo del perfil del pulso de adsorción.

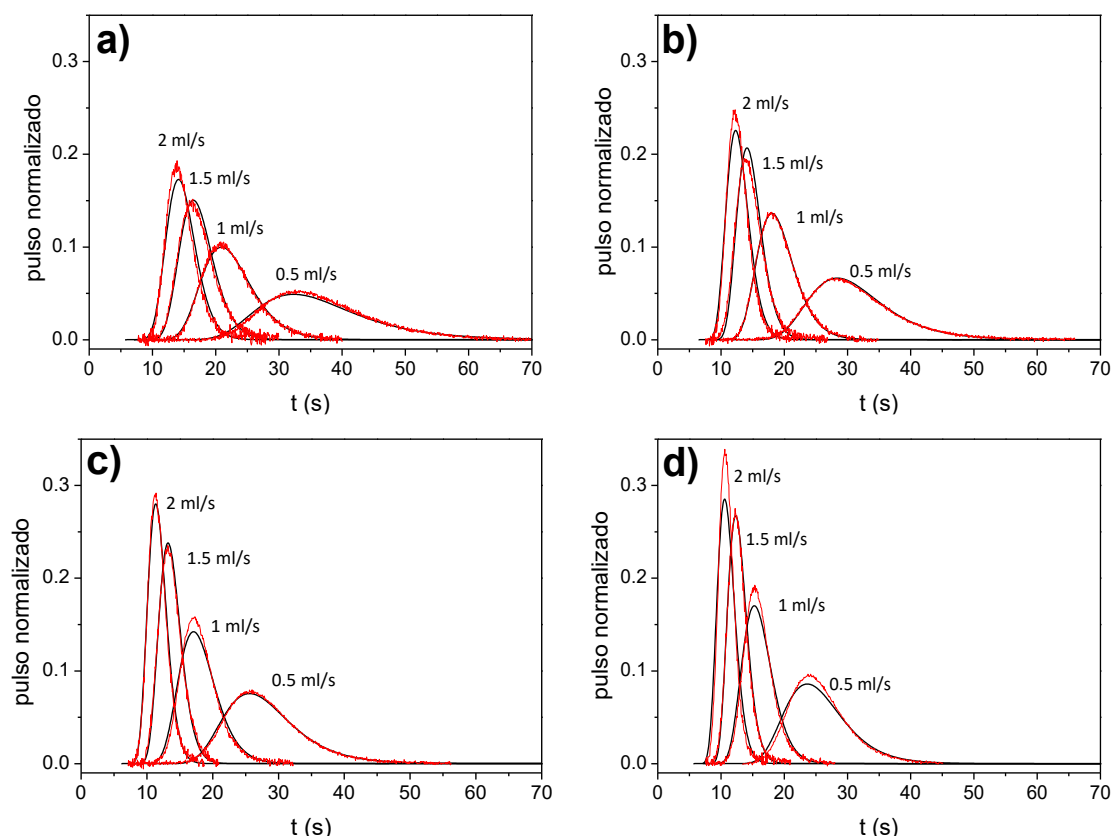


Figura 5.16. Pulsos experimentales (rojo) y simulados (negro) en carbón activado BPL de N_2 a diferentes caudales a a) 288 K, b) 308 K, c) 323 K y d) 343 K.

En el caso de los pulsos de adsorción de N_2 , CO , CH_4 y CO_2 sobre carbón activado BPL sí se encuentra una diferencia entre los perfiles de concentración en función del caudal y la temperatura. Los pulsos a baja temperatura tienen un perfil más disperso que a elevada temperatura y a su vez son más dispersos a menor caudal. En la Figura 5.17 se representan los pulsos de He , H_2 y N_2 a las cuatro temperaturas estudiadas para un caudal de 1 ml/s. El N_2 es el gas que menor dispersión sufre debido a la adsorción en comparación con el CO , CH_4 y CO_2 . A pesar de eso, la comparación entre los pulsos de N_2 con los que pulsos de He y H_2 evidencia que el N_2 experimenta adsorción a un nivel significativo a su paso por el lecho de carbón activado BPL en las condiciones estudiadas.

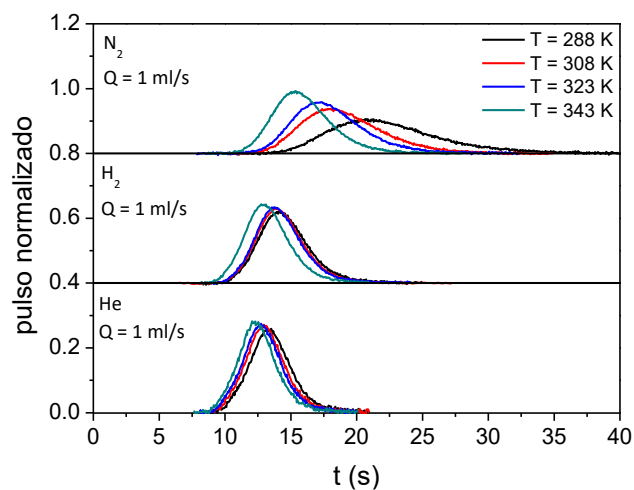


Figura 5.17. Comparación de los pulsos de adsorción de He, H₂ y N₂ para un caudal de 1 ml/s.

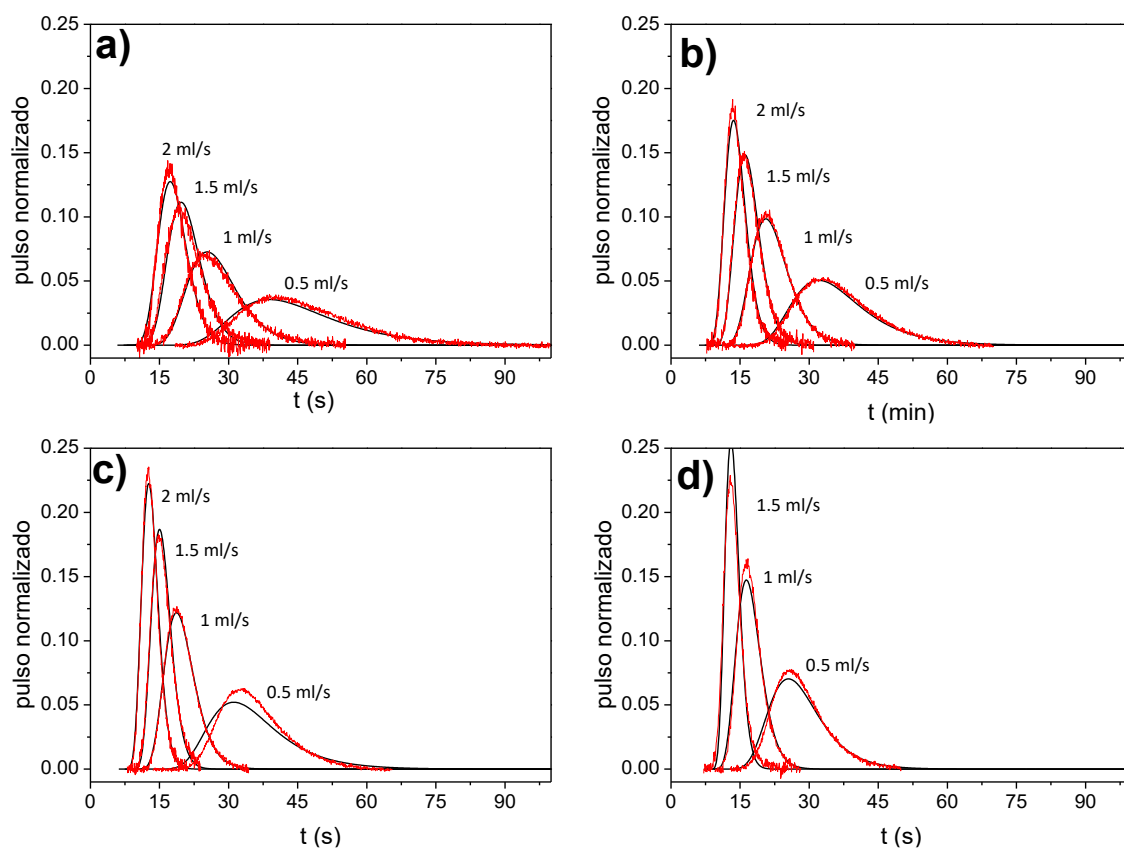


Figura 5.18. Pulsos experimentales (rojo) y simulados (negro) en carbón activado BPL de CO a diferentes caudales a a) 288 K, b) 308 K, c) 323 K y d) 343 K.

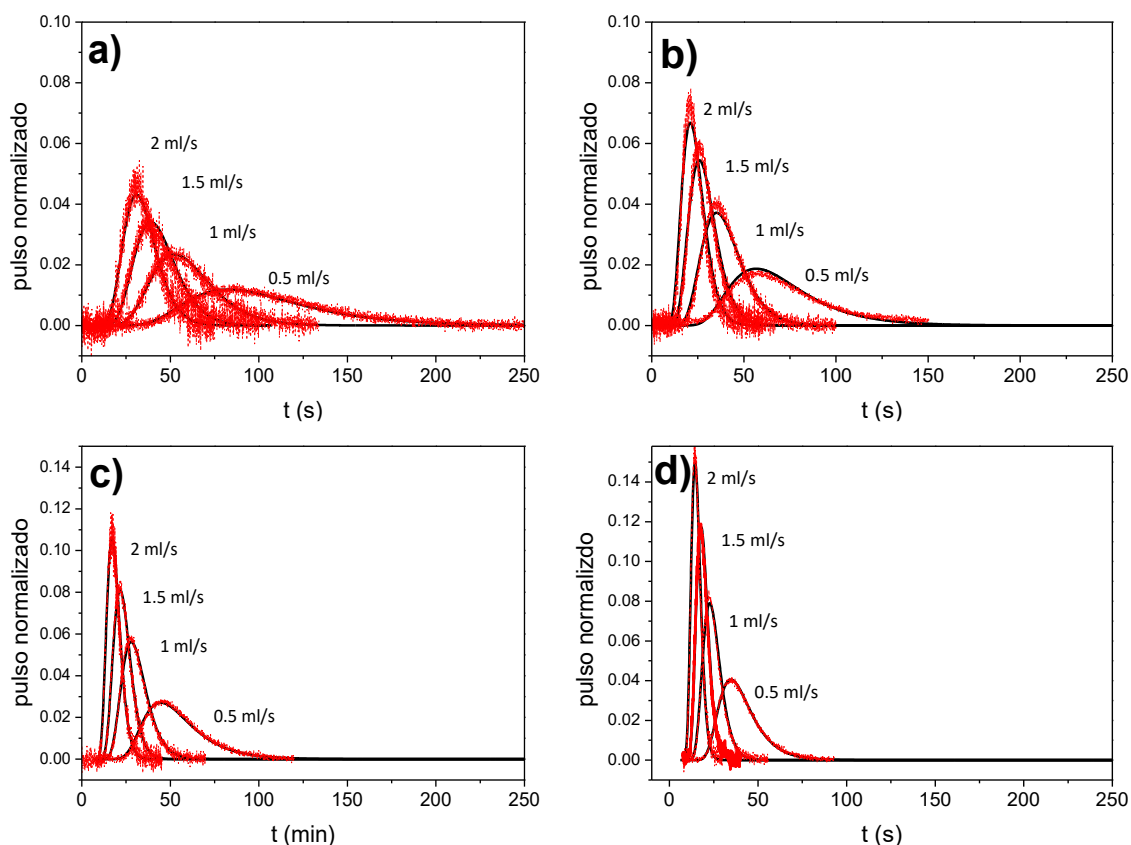


Figura 5.19. Pulsos experimentales (rojo) y simulados (negro) en carbón activado BPL de CH_4 a diferentes caudales a a) 288 K, b) 308 K, c) 323 K y d) 343 K.

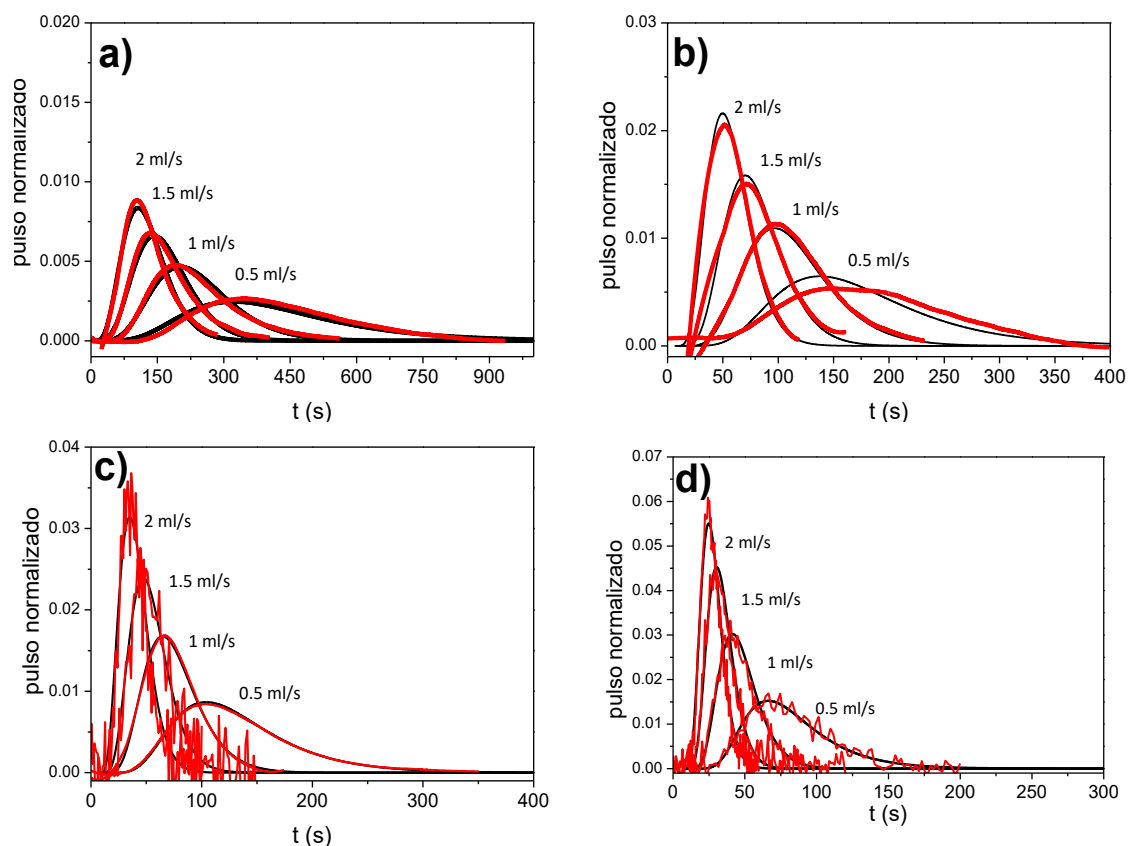


Figura 5.20. Pulsos experimentales (rojo) y simulados (negro) en carbón activado BPL CO_2 a diferentes caudales a a) 288 K, b) 308 K, c) 323 K y d) 343 K.

En los experimentos de adsorción con CO_2 se ha empleado un loop de 100 μl , que permite trabajar con un pulso de adsorbible de mayor volumen. Aun así, se han obtenido las señales más bajas en el detector, a pesar de trabajar con un volumen de adsorbible superior. En el caso de los pulsos a 288 y 308 K se ha realizado una interpolación de los datos experimentales para suavizar el efecto del ruido en la señal del detector. En la Figura 5.21 se representan los pulsos de adsorción de los gases estudiados a un caudal de 1 ml/s y 323 K. El orden de mayor a menor dispersión experimentada a su paso por el lecho para cada gas ha sido $\text{He} < \text{H}_2 < \text{N}_2 < \text{CO} < \text{CH}_4 < \text{CO}_2$.

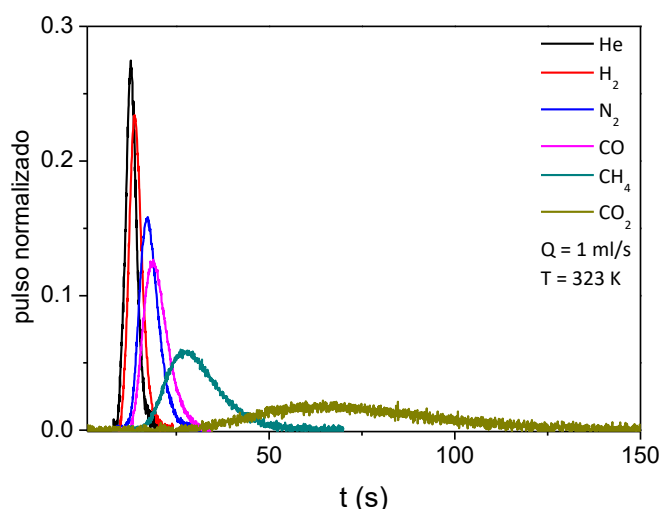


Figura 5.21. Comparación de pulsos de adsorción de los gases estudiados

Los resultados de la constante difusional y la constante de Henry se muestra en la Tabla 5.4. En bibliografía se pueden encontrar estudios donde se han publicado valores de la constante de difusión en carbones activados similares de H_2 , N_2 , CO , CH_4 y CO_2 . Lopes et col. obtuvieron valores de 0.07, 0.03 y 0.09 s^{-1} para CO_2 , CH_4 y N_2 respectivamente a 343 K [87]. Casas et col. [77] obtuvieron valores para CO_2 de 0.07 s^{-1} . Jee et col. obtuvieron valores del mismo orden de magnitud de las constantes difusionales de 0.1 para N_2 , 0.014 s^{-1} para CO_2 y 0.15 s^{-1} para CH_4 [88]. Los valores de constante de difusión obtenidos en el presente trabajo son del mismo orden de magnitud que los publicados en la literatura para carbones activados.

Tabla 5.4. Resultados obtenidos del estudio de los pulsos de adsorción en carbón activado BPL.

Adsorbato	T (K)	$K_H \cdot 10^6$	D_c/r_c^2 (s ⁻¹)	r^2
		(mol/kg Pa)		
H ₂	288	0.35	---	---
	305	0.38	---	---
	323	0.25	---	---
	343	0.18	---	---
N ₂	288	3.60	0.695 ± 0.12	0.987
	305	2.69	0.410 ± 0.03	0.991
	323	1.81	1.053 ± 0.12	0.996
	343	1.39	1.010 ± 0.29	0.983
CO	288	6.00	0.716 ± 0.14	0.986
	305	3.76	0.366 ± 0.02	0.994
	323	3.10	-----	-----
	343	1.84	0.807 ± 0.08	0.996
CH ₄	288	21.5	0.082 ± 0.008	0.971
	305	11.7	0.092 ± 0.02	0.800
	323	8.29	0.180 ± 0.009	0.994
	343	5.54	0.284 ± 0.013	0.996
CO ₂	288	98.5	0.011 ± 5·10 ⁻⁴	0.971
	305	43.5	0.034 ± 5·10 ⁻³	0.834
	323	28.9	0.042 ± 4·10 ⁻³	0.922
	343	16.1	0.092 ± 0.016	0.830

El valor de la constante de Henry permite conocer el grado de afinidad de los adsorbentes por los adsorbatos. De acuerdo a los resultados obtenidos presentados en la Tabla 5.4 se observa para cada gas que el valor de la constante de Henry disminuye con el aumento de temperatura. Este resultado es el esperado de un proceso de adsorción en gases ya que es un proceso exotérmico y, por tanto, el aumento de temperatura desfavorece el proceso de adsorción. Observando los resultados de la constante de Henry de los diferentes gases se observa que el CO₂ es el gas más afinidad presenta por el carbón activado BPL ya que es el que tiene un valor de constante de Henry superior a cada temperatura. El siguiente es el CH₄, el CO y por

último el N_2 que es el que menos se adsorbe. Las diferencias encontradas en la afinidad de adsorción se explican en función de las diferentes propiedades moleculares de los adsorbatos y los adsorbentes estudiados. Estas propiedades se presentan en la Tabla 5.5.

Tabla 5.5. Propiedades moleculares de los adsorbatos estudiados

Molécula	Polarizabilidad	Momento		Diámetro cinético
		Dipolar	Cuadrupolar	
N_2	0.20*	0	1.47*	3.6
CO	1.95	0.11	2.84	3.6
CH_4	2.45	0	0	3.8
CO_2	2.51	0	4.28	3.3

*[89]

Las afinidades del carbón activado BPL se ordenan en función de la polarizabilidad de la molécula de adsorbato. El CO_2 presenta la mayor afinidad debido a que tiene la polarizabilidad más alta de las moléculas estudiadas. El tamaño molecular parece no tener un efecto importante en la movilidad de los gases estudiados ya que el gas que tiene la constante difusional más baja (CO_2) no tiene el diámetro cinético más alto, mientras que la molécula de mayor diámetro cinético (CH_4) no es la que difunde más lentamente. Esto es debido a que el radio de los microporos es significativamente superior al tamaño de las moléculas de adsorbato.

Se observa que el valor de la variación de la constante difusional es inverso a la variación de la constante de Henry en función de la temperatura. Esto se puede deber a que el mecanismo de difusión en microporos en el sistema estudiado es similar al mecanismo de transferencia de materia cuando se da difusión superficial. En ambos mecanismos, el coeficiente de difusión es función de la concentración de adsorbato, q , el cual se ve favorecido con el aumento de temperatura. La similitud en ambos casos reside en que el tamaño de la molécula de adsorbato es pequeño en comparación al tamaño de poro. De acuerdo a la teoría de la difusión superficial, la difusión depende del tiempo de residencia de la molécula de adsorbato en el centro de adsorción, el cual es proporcional a la constante de Henry e inversamente proporcional a la constante de difusión de la fase adsorbida [30].

5.2.2 Pulsos de adsorción con los adsorbentes CaX y MgX

Se han realizado experimentos empleando pulso de diferentes gases en un lecho fijo con dos adsorbentes de tipo zeolítico: zeolita CaX y zeolita MgX.

En la Tabla 5.6 se recogen las propiedades de los adsorbentes y de los respectivos lechos de adsorción conformados.

Tabla 5.6. Propiedades de los adsorbentes y lechos de adsorción de zeolita CaX y MgX.

Adsorbente	CaX	MgX
Masa de adsorbente (kg)*	$6.70 \cdot 10^{-4}$	$7.70 \cdot 10^{-4}$
Porosidad de partícula	0.414	0.442
Volumen de microporos (cm³/g)	0.199	0.093
Diámetro del lecho (m)	$8.3 \cdot 10^{-3}$	$9.4 \cdot 10^{-3}$
Diámetro de partícula (m)	$1.6 \cdot 10^{-3}$	$1.6 \cdot 10^{-3}$
Densidad de partícula (kg/m³)	1157	1138
Porosidad de lecho	0.643	0.608
Tortuosidad	3	3
Temperatura de laboratorio (K)	298	298

* Masa de adsorbente de CaX $2.44 \cdot 10^{-4}$ kg y porosidad de lecho 0.5 en el estudio de pulsos de adsorción de CO₂.

De los experimentos se han obtenido las constantes de adsorción de Henry y las constantes de difusión de la fase adsorbida de acuerdo con el modelo matemático explicado anteriormente. Los pulsos de adsorción, al realizarse a baja concentración de adsorbato, se garantiza que la adsorción se produce en las condiciones donde las interacciones dominantes son las interacciones adsorbato-adsorbente [84].

5.2.2.1 Pulsos de adsorción zeolita CaX

Se han realizado experimentos de pulsos de adsorción con N_2 , CH_4 , CO y CO_2 . Se ha determinado en primer lugar el volumen muerto del sistema resolviendo el modelo para experimentos de pulsos de He. El volumen muerto tiene influencia en la dispersión experimentada por el adsorbato por lo que es necesario tenerlo en cuenta para el ajuste de los pulsos de adsorción.

En la Figura 5.22. Pulsos experimentales (rojo) y simulados (negro) en CaX de He a diferentes caudales a a) 298 K, b) 313 K y c) 338 K. se muestra el ajuste de los pulsos de adsorción de He con los que se ha obtenido el parámetro V_D del patrón de volumen muerto. El modelo es capaz de reproducir la difusión experimentada por el pulso de He de manera precisa atendiendo a la anchura y altura de los picos. Los pulsos de He no difieren entre sí para un mismo caudal a diferentes temperaturas. Eso significa que no se produce adsorción de manera apreciable en el lecho y por tanto la dispersión del pulso se puede asociar a la dispersión axial a su paso por el volumen muerto del sistema.

Los caudales estudiados han sido de 0.5, 1.0, 1.5 y 2.0 ml/s y las temperaturas estudiadas de 298, 313 y 338 K. El H_2 no se ha estudiado ya que el método no es sensible para determinar su difusividad en el adsorbente. Por tanto, se ha considerado un gas que no se adsorbe de manera significativa a las condiciones estudiadas [90]. De la Figura 5.23 a la Figura 5.26 se presentan los pulsos de adsorción experimentales de N_2 , CH_4 , CO y CO_2 y sus correspondientes simulaciones obtenidas con el modelo matemático. Nuevamente el modelo ajusta los resultados de los pulsos experimentales adecuadamente ajustando la altura y anchura de los picos del adsorbible estudiado. El CO_2 es el compuesto que mayor dispersión presenta por la adsorción, hasta tal punto que se empleó una masa de adsorbente inferior (de $0.67 \cdot 10^{-3}$ kg a $0.24 \cdot 10^{-3}$ kg) y un volumen de adsorbato mayor (de 20 μ l a 50 μ l). Con esto se consigue aumentar la señal en el detector y hacer medible el pulso. El volumen muerto se ha determinado de la misma manera que el lecho en los experimentos de N_2 , CH_4 y CO . De los pulsos se observa que la forma del perfil no es como el de los adsorbatos anteriores si no que hay una subida muy rápida seguida de un descenso del pico de concentración muy largo prolongado. El prolongado descenso del perfil es a causa de las fuertes

interacciones adsorbato-adsorbente que experimentan las moléculas de CO_2 a su paso por los centros de adsorción de la zeolita.

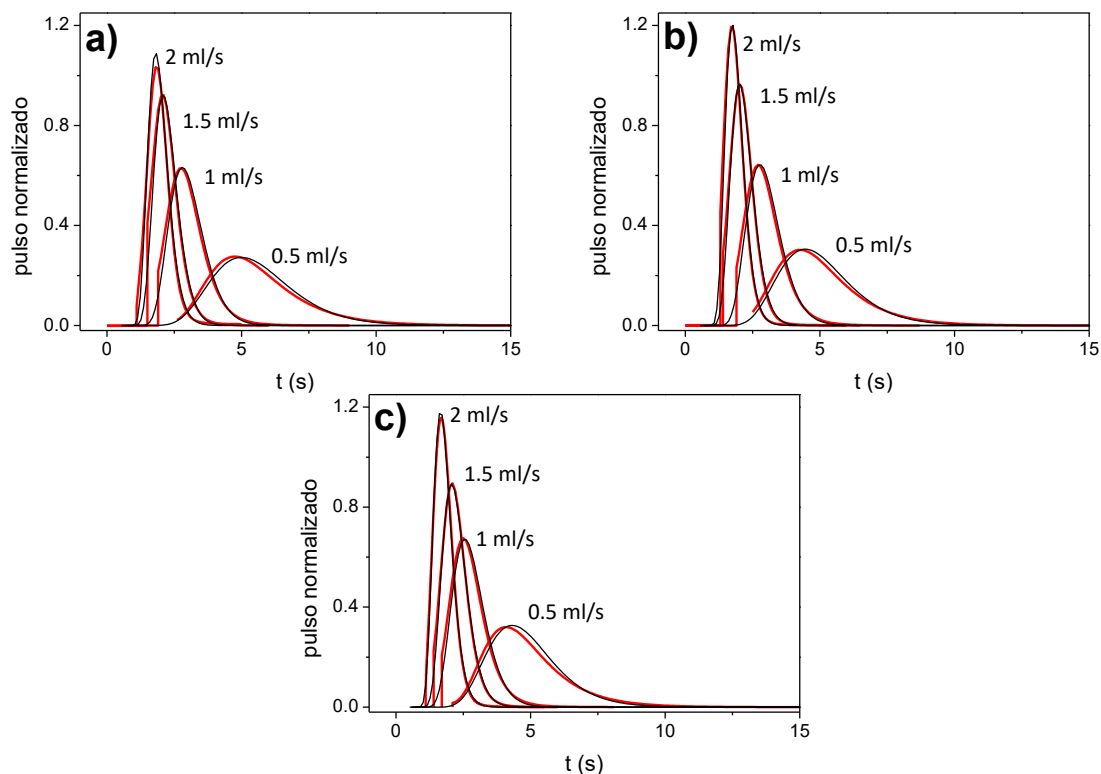


Figura 5.22. Pulsos experimentales (rojo) y simulados (negro) en CaX de He a diferentes caudales a a) 298 K, b) 313 K y c) 338 K.

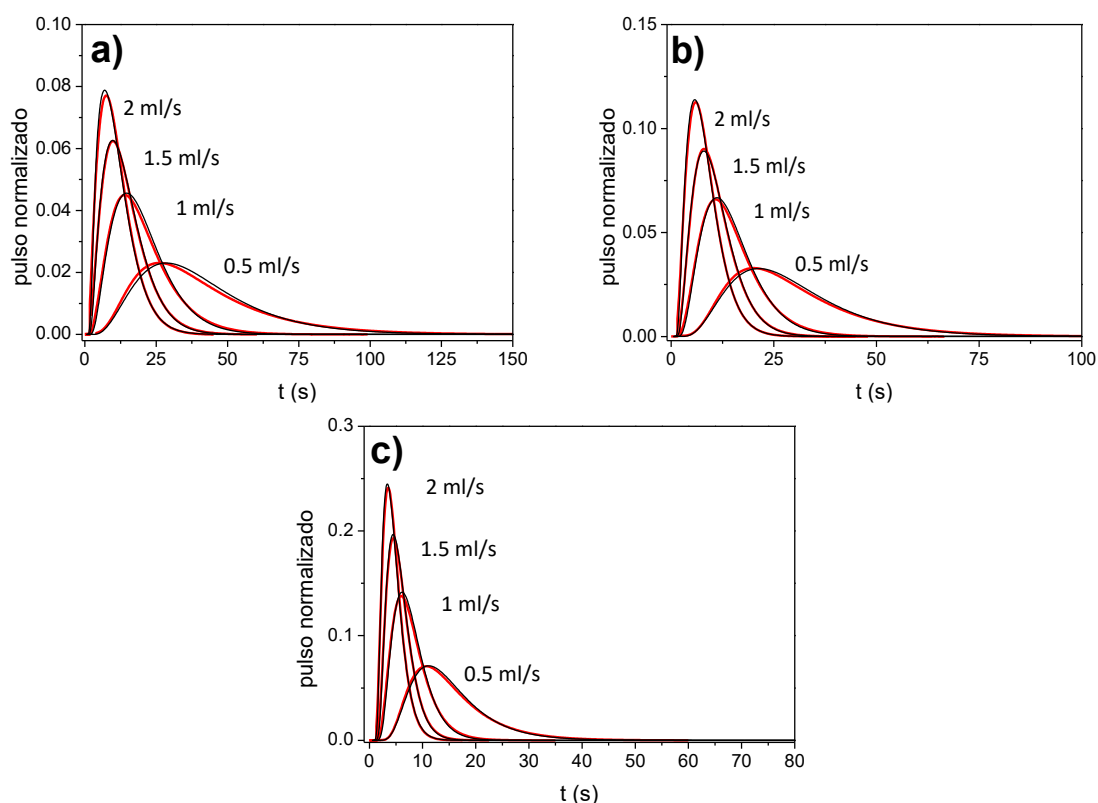


Figura 5.23. Pulsos experimentales (rojo) y simulados (negro) en CaX de N_2 a diferentes caudales a a) 298 K, b) 313 K y c) 338 K.

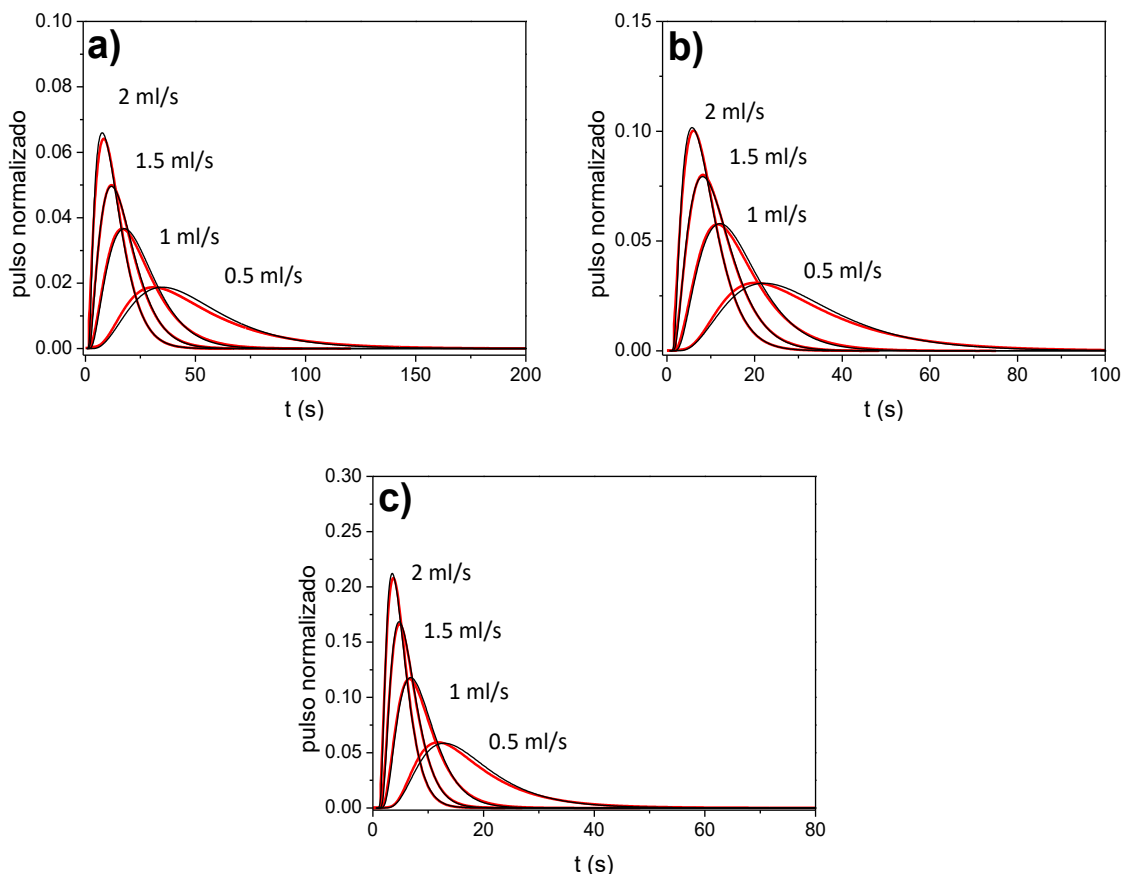


Figura 5.24. Pulsos experimentales (rojo) y simulados (negro) en CaX de CH₄ a diferentes caudales a a) 298 K, b) 313 K y c) 338 K.

En la Tabla 5.7 se muestran los valores de la constante de difusión de la fase adsorbida y la constante de Henry obtenidas de los experimentos en la zeolita CaX. En los pulsos de adsorción de N₂ a diferentes temperaturas (Figura 5.23) se observa una mayor dispersión en los pulsos a menores temperaturas debido al carácter exotérmico de la adsorción. Los pulsos de adsorción de CH₄ se asemejan mucho con los de N₂, aunque se puede apreciar una dispersión mayor en el caso del CH₄. Esto concuerda con los resultados obtenidos con el N₂ y CH₄ donde la diferencia de constante de Henry y constante difusional es muy baja entre ambos gases. Los pulsos de adsorción de CO en zeolita CaX sufren una mayor dispersión en comparación con el N₂ y el CH₄. Se ve reflejado en los valores obtenidos para la constante difusional, los cuales son un orden de magnitud inferior. Esto que significa que la resistencia que experimenta el CO al atravesar los centros de adsorción de la de zeolita es superior a causa de que las interacciones adsorbato-adsorbente son más energéticas.

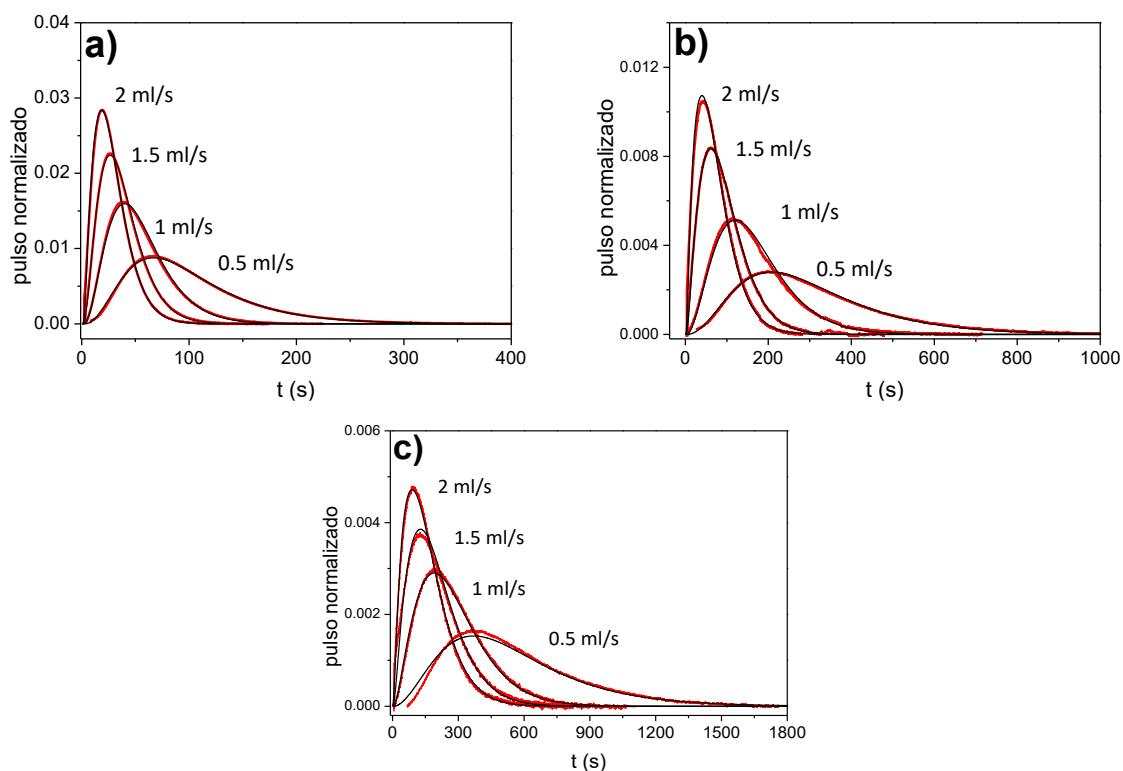


Figura 5.25. Pulsos experimentales (rojo) y simulados (negro) en CaX de CO a diferentes caudales a a) 338 K, b) 313 K y c) 298 K.

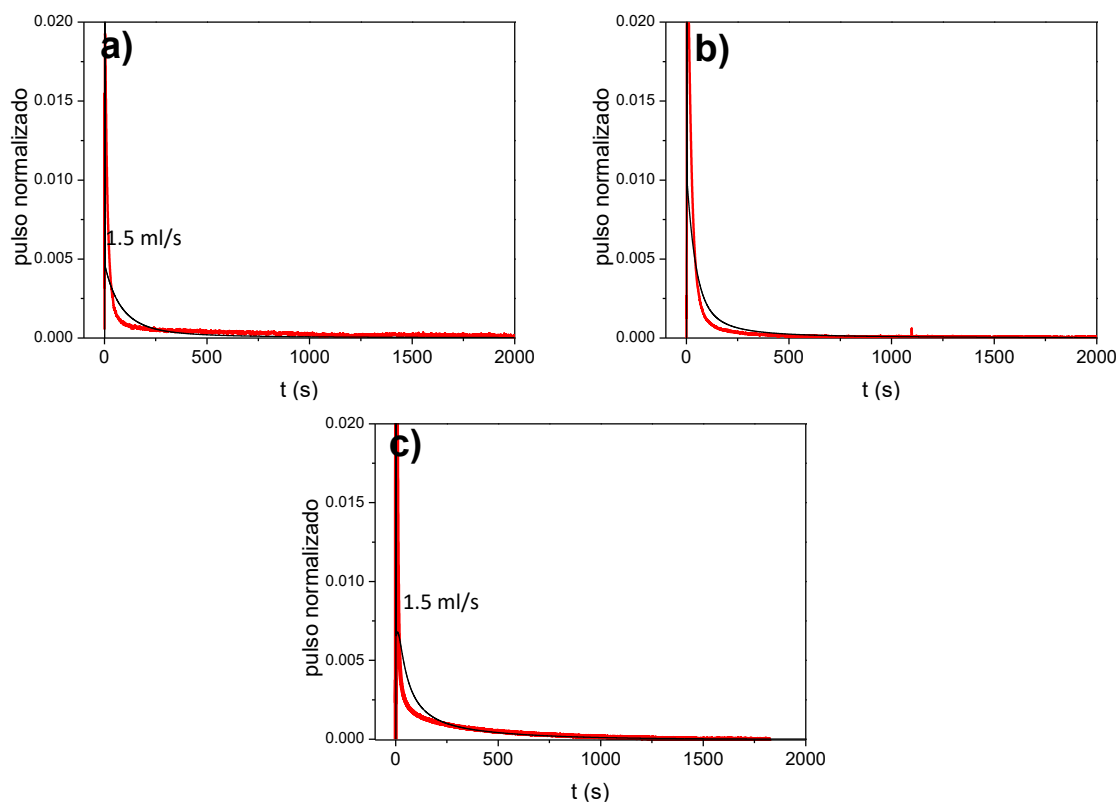


Figura 5.26. Pulsos experimentales (rojo) y simulados (negro) en CaX de CO₂ a a) 298 K, b) 313 K y c) 338 K.

En los adsorbentes iónicos, el campo eléctrico debido a especies iónicas, en este caso los cationes de Ca^{2+} , tiene una aportación muy importante a la fuerza de

adsorción resultante con el adsorbato [20]. La polarizabilidad, el momento dipolar y el momento cuadrupolar de la molécula son, por tanto, propiedades susceptibles de generar interacciones con los campos eléctricos existentes. El N_2 que es el que menos se adsorbe, tiene muy poca polarizabilidad, pero en cambio si presenta un momento cuadrupolar. Por otro lado, el CH_4 no tiene momento cuadrupolar, pero tiene polarizabilidad mayor que el N_2 . Aunque los fenómenos que provoca la interacción adsorbato-adsorbente para N_2 y el CH_4 son distintos, el resultado en la adsorción es muy similar. Esto indica el alto grado de complejidad a la hora de poder atribuir las interacciones adsorbato-adsorbente en sistemas zeolíticos. El CO_2 presenta el mayor momento cuadrupolar de los compuestos estudiados, por lo que es el que experimenta la mayor resistencia a la difusión a través de los cristales de zeolita. Esto explica el hecho de que el CO_2 presenta los valores de constante difusional más bajos de los gases estudiados en zeolita CaX.

Tabla 5.7. Resultados obtenidos del estudio de los pulsos de adsorción en la zeolita CaX.

Adsorbato	T (K)	$K_H \cdot 10^5$ (mol/kg Pa)	D_c/r_c^2 (s^{-1})	r^2
N_2	298	1.03	0.0481 ± 0.0008	0.997
	313	0.73	0.0891 ± 0.001	0.998
	338	0.31	0.1584 ± 0.003	0.998
CO	298	17.2	0.0029 ± 0.0001	0.996
	313	8.79	0.0066 ± 0.0002	0.998
	338	3.07	0.0209 ± 0.0002	0.993
CH_4	298	1.31	0.0382 ± 0.0007	0.997
	313	0.81	0.0626 ± 0.0009	0.998
	338	0.37	0.1250 ± 0.002	0.998
CO_2	298	230	$0.429 \cdot 10^{-4} \pm 5 \cdot 10^{-6}$	0.851
	313	57.8	$1.370 \cdot 10^{-4} \pm 5 \cdot 10^{-5}$	0.810
	338	53.6	$4.072 \cdot 10^{-4} \pm 6 \cdot 10^{-5}$	0.873

De las constantes de Henry se ha obtenido el orden de afinidad que presenta el adsorbente por los gases estudiados: $CO_2 > CO > CH_4 > N_2$. Para un mismo gas se ha

obtenido que la constante de Henry disminuye con la temperatura lo que responde al carácter exotérmico de la adsorción.

La zeolita CaX tiene una afinidad superior por el CO que para el CH₄ mientras que el carbón activado BPL presenta una afinidad mayor por el CH₄ que por el CO. Este cambio en el orden de afinidad se atribuye al tipo de interacción que existe entre el adsorbente y el adsorbato en cada caso. En zeolitas, el momento dipolar y cuadrupolar del adsorbato tiene más peso que la polarizabilidad. El CO tiene valores más altos de momento dipolar y momento cuadrupolar y menor polarizabilidad que el CH₄. Este cambio de orden de afinidad entre CO y CH₄ en adsorbentes tipo carbón activado y zeolita ha sido referido anteriormente en bibliografía [87, 91].

En bibliografía se ha encontrado un estudio llevado a cabo por Lopes et col. [92] para zeolita 13X intercambiada con Ca. En este estudio se calcularon las constantes de difusión de la fase adsorbida mediante la realización de curvas de rotura. Se obtuvieron valores de 0.05, 0.018, 0.0049 y 0.00054 s⁻¹ a 303 K para N₂, CH₄, CO y CO₂ respectivamente. En los experimentos realizados en este trabajo se han obtenido resultados del mismo orden de magnitud para N₂, CH₄ y CO. Para CO₂ se ha obtenido un valor de un orden de magnitud inferior. Observando la Tabla 5.7, la constante de Henry obtenida a 298 K es 230·10⁻⁵ mol/kg·Pa, que en comparación con el valor de 67·10⁻⁵ mol/kg·Pa a 303 K obtenido en los experimentos de Lopes explica la diferencia obtenida en la constante difusional. No existe un método único para la obtención del valor de las constantes difusionales de los adsorbatos, y la obtención de resultados no es fácil. Por este motivo, no es posible establecer valores definitivos en este tipo de medidas y se suele acudir a bibliografía con el objetivo de comparar la magnitud de los resultados obtenidos con otros previamente publicados.

5.2.2.2 Pulsos de adsorción zeolita MgX

Se han realizado experimentos de pulsos de adsorción con N_2 , CH_4 , CO y CO_2 . Se ha seguido la misma metodología que los experimentos con zeolita CaX. Se ha determinado el volumen muerto con experimentos en los que se ha seguido la evolución de un pulso de He, considerado como gas que no se adsorbe. Los caudales estudiados han sido de 0.5 y 1.0 ml/s y las temperaturas estudiadas de 298, 313 y 338 K. No se han realizado experimentos de adsorción de H_2 ya que se considera un gas que no se adsorbe de forma significativa en las condiciones estudiadas.

En la Figura 5.27 se muestran los pulsos de He con los que se ha determinado el volumen muerto de la instalación. Los pulsos de He experimentan dispersión a diferentes caudales y no a causa del cambio de temperatura.

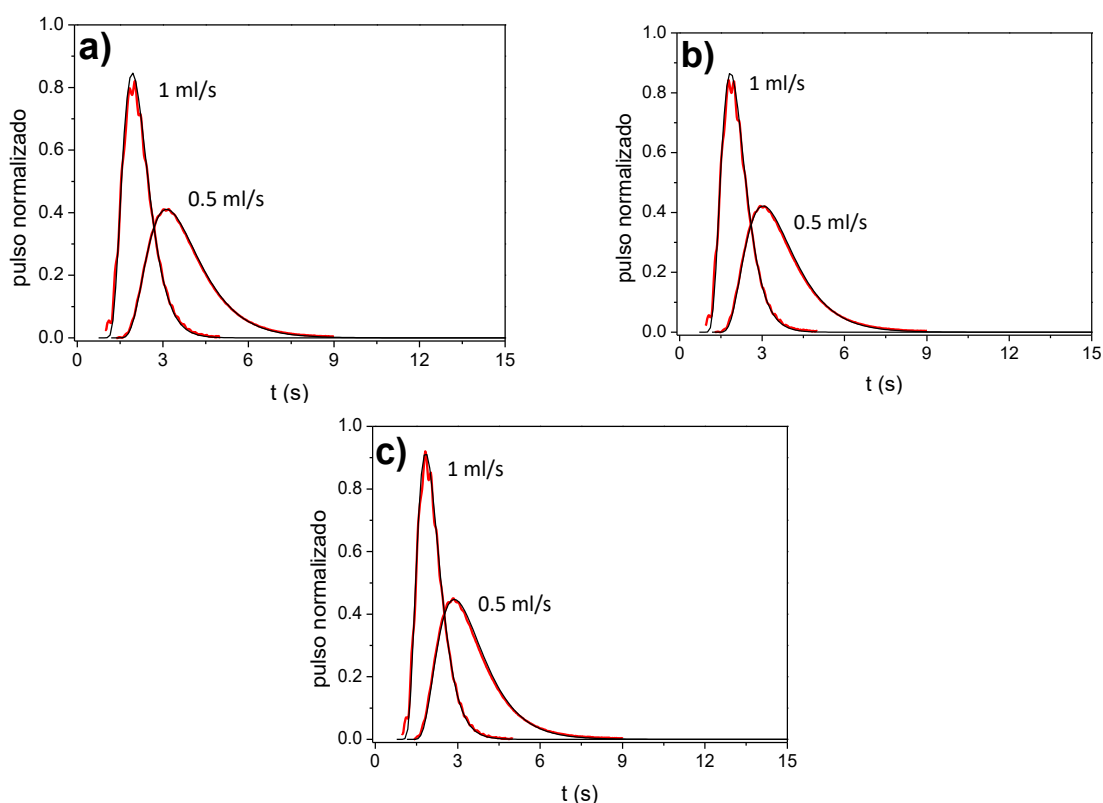


Figura 5.27. Pulsos experimentales en (rojo) y simulados (negro) en MgX de He a diferentes caudales a a) 298 K, b) 313 K y c) 338 K.

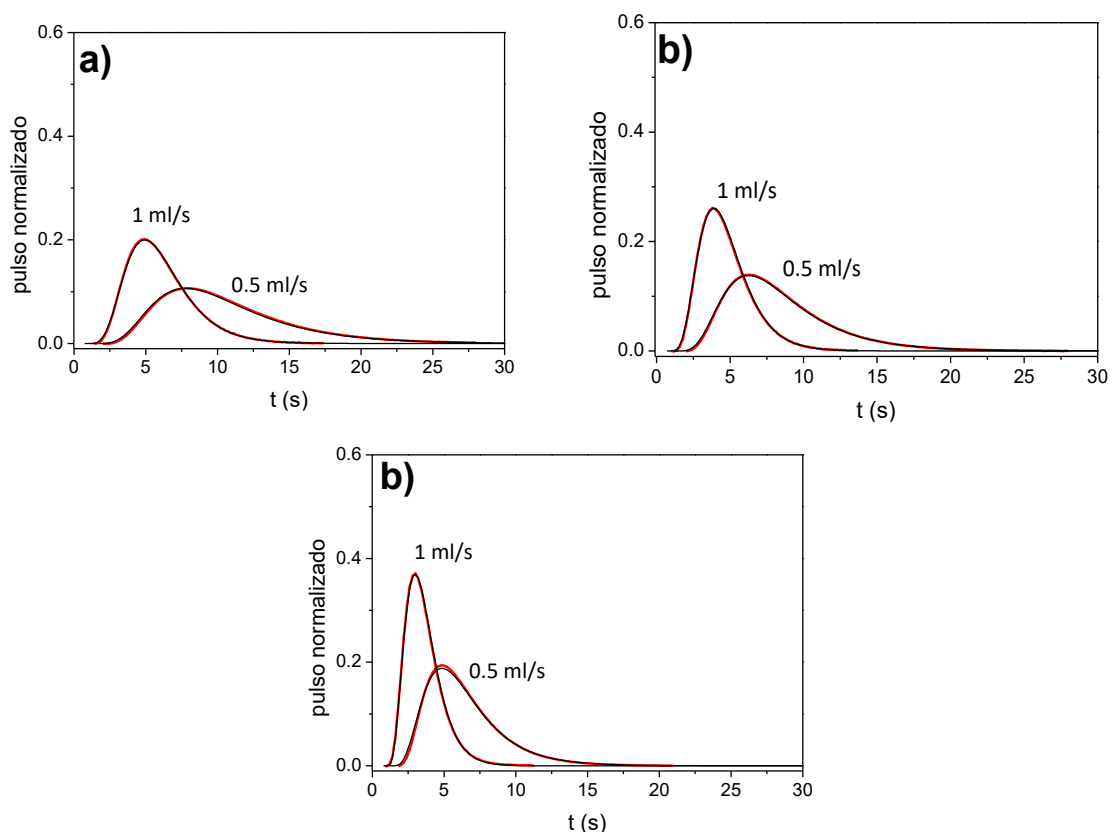


Figura 5.28. Pulsos experimentales (rojo) y simulados (negro) en MgX de N_2 a diferentes caudales a a) 298 K, b) 313 K y c) 338 K.

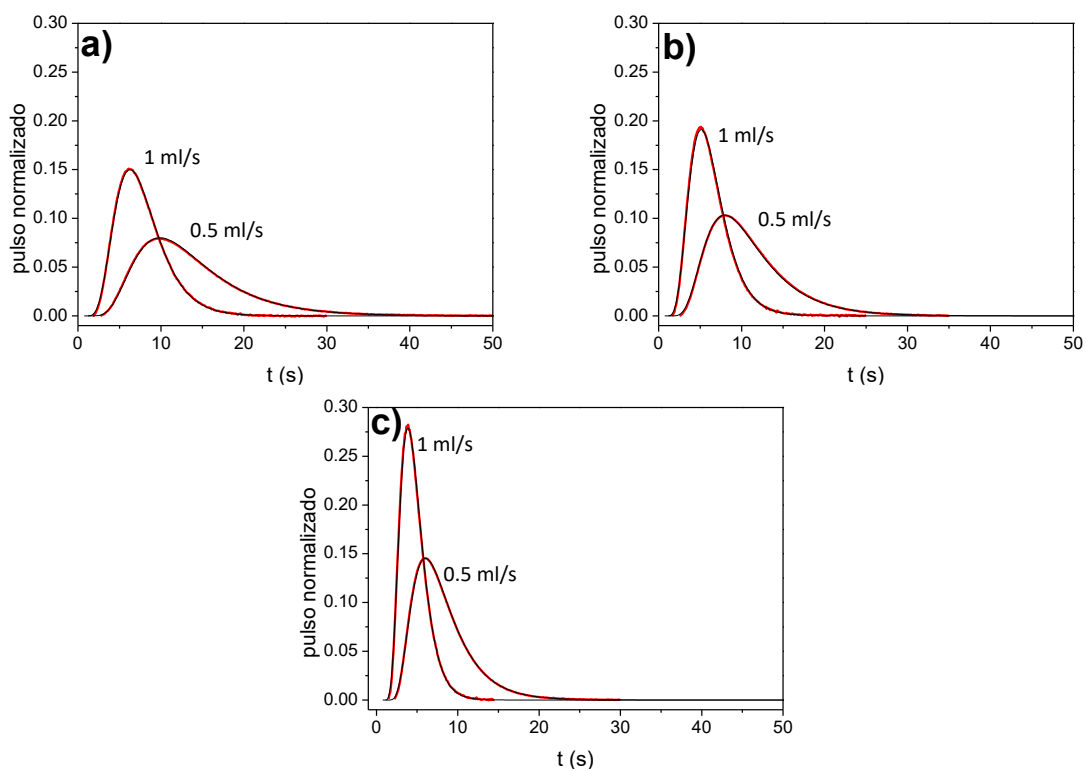


Figura 5.29. Pulsos experimentales (rojo) y simulados (negro) en MgX de CH_4 a diferentes caudales a a) 298 K, b) 313 K y c) 338 K.

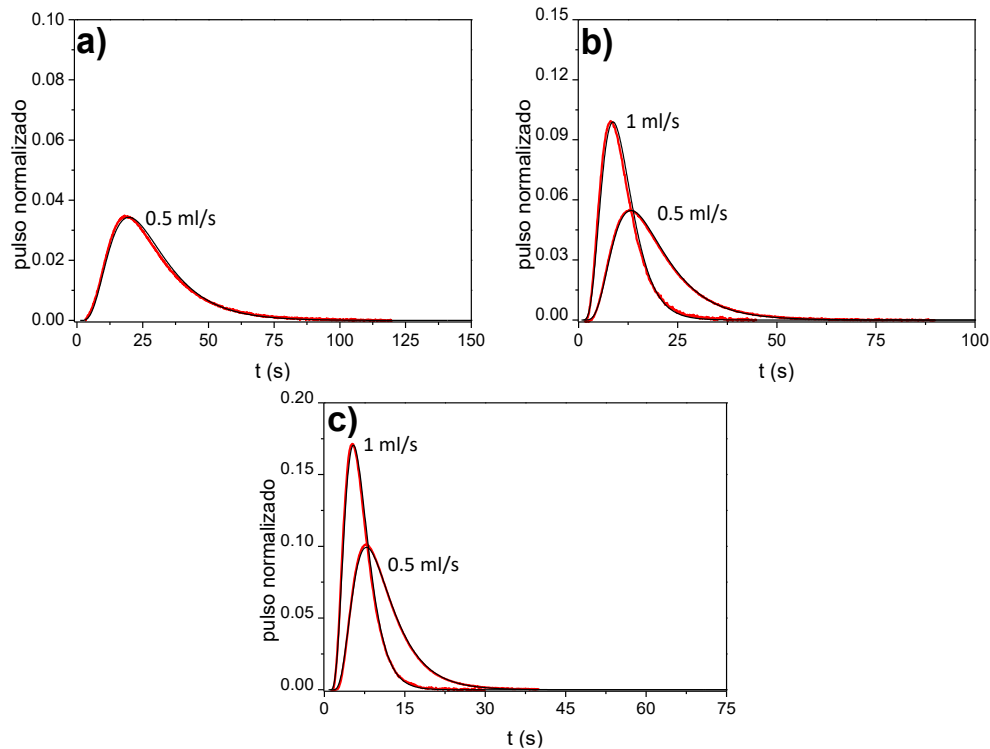


Figura 5.30. Pulsos experimentales (rojo) y simulados (negro) en MgX de CO a diferentes caudales a a) 298 K, b) 313 K y c) 338 K.

De la Figura 5.28 a la Figura 5.31 se presentan los pulsos de adsorción experimentales y simulados por el modelo matemático obtenidos con la zeolita MgX. El modelo matemático es capaz de ajustar los pulsos experimentales con precisión, describiendo de manera adecuada la dispersión del flujo del pulso a su paso por el lecho de MgX. Los gases estudiados presentan una dispersión del pulso en función del caudal empleado y la temperatura, lo que indica que se está produciendo adsorción a su paso por el lecho.

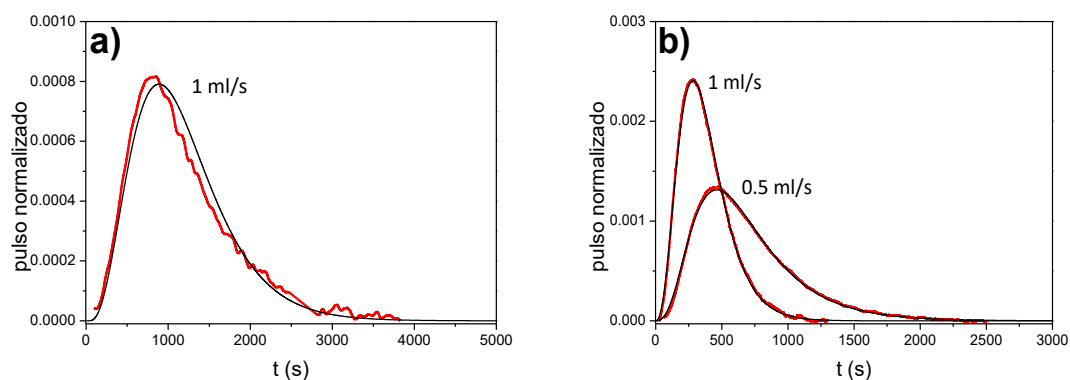


Figura 5.31. Pulsos experimentales (rojo) y simulados (negro) en MgX de CO₂ a diferentes caudales a) 313 K y b) 338 K.

En la Tabla 5.8 se presentan los resultados de la constante de difusión de la fase adsorbida y la constante de Henry para los adsorbatos estudiados.

Tabla 5.8. Resultados obtenidos del estudio de los pulsos de adsorción en la zeolita MgX.

Adsorbato	T (K)	$K_H \cdot 10^5$ (mol/kg Pa)	D_c/r_c^2 (s ⁻¹)	r ²
N₂	298	0.21	0.705 ± 0.014	0.997
	313	0.15	0.756 ± 0.02	0.998
	338	0.09	0.756 ± 0.02	0.999
CO	298	0.75	0.102 ± 0.011	0.997
	313	0.48	0.227 ± 0.019	0.996
	338	0.24	0.421 ± 0.028	0.997
CH₄	298	0.30	0.531 ± 0.018	0.999
	313	0.22	0.716 ± 0.040	0.999
	338	0.14	1.13 ± 0.05	0.998
CO₂	313	65.4	$1.3 \cdot 10^{-3} \pm 2 \cdot 10^{-4}$	0.810
	338	20.1	$5.1 \cdot 10^{-3} \pm 2 \cdot 10^{-4}$	0.873

Se observa que el N₂ presenta los valores más altos de constante difusional ya que es el gas que menos dispersión sufre a causa de la adsorción. El siguiente que es el CH₄ y el siguiente el CO. Por último, el CO₂ presenta las interacciones más energéticas con el adsorbato y por tanto las constante difusional más baja. Se ha obtenido una dependencia con la temperatura en las constantes difusionales igual que en el caso del carbón activado y la zeolita CaX.

De acuerdo al valor de la constante de Henry el orden de mayor a menor afinidad adsorbato-adsorbente obtenido ha sido CO₂>CO>CH₄>N₂. Se ha obtenido una dependencia de la constante de Henry con la temperatura en el mismo sentido que en los demás adsorbentes. A menor temperatura la constante de Henry indica que se adsorbe una mayor cantidad de adsorbato. Se ha obtenido el mismo orden de afinidad que se ha encontrado para estos mismos adsorbatos sobre zeolita CaX lo que implica que los cationes estudiados modifican la intensidad de las interacciones adsorbato-adsorbente pero no modifican el orden de afinidad del adsorbato por el CO₂, CO CH₄ y N₂.

5.2.2.3 Efecto en la adsorción del intercambio iónico en zeolitas

Con el objetivo de estudiar el efecto que ha tenido el intercambio iónico en la adsorción, se han comparado los resultados obtenidos en este trabajo con los resultados de pulsos de adsorción en CaX y MgX con los resultados obtenidos de experimentos de pulsos de adsorción sobre la zeolita 13X en su forma sódica (Tabla 5.9). Para ellos se han extraído los resultados de bibliografía [93], los cuales se han obtenido siguiendo la misma metodología que se ha empleado en los pulsos de adsorción de CaX y MgX.

En la adsorción en zeolita X el diámetro cinético de los diferentes adsorbatos no influye en la adsorción en las zeolitas. La apertura de la celda de zeolita X es de 7.4 Å, y el diámetro de los cationes estudiados es de 1.9, 1.94 y 1.36 Å para Na, Ca y Mg respectivamente. El intercambio iónico no provoca una disminución en la apertura de poro, ya que, en cualquier caso, es superior al diámetro cinético de los gases estudiados. Los distintos resultados obtenidos en las zeolitas se deben a las interacciones adsorbato-adsorbente, en las que el tipo de catión presente en la estructura porosa determina la intensidad de la interacción, y por tanto el orden de afinidad y las limitaciones cinéticas a la difusión en los microporos.

La interacción adsorbato-adsorbente se atribuye en gran medida a la densidad de carga (valencia/radio atómico³) del catión, en donde el Mg²⁺ tiene la mayor densidad de carga de los tres iones, seguido del Ca²⁺ y por último el Na⁺. A mayor densidad de carga, existe una mayor interacción con el adsorbato, por lo que la zeolita MgX debería presentar la constante difusional más baja al ser el catión que tiene la mayor densidad de carga. Aun así, se observa en todos los casos que la constante difusional de la zeolita MgX es superior al de la zeolita 13X, aunque tienen el mismo orden de magnitud, lo que implica que las interacciones con el adsorbente en cierto grado son menos energéticas. En bibliografía se pueden encontrar estudios de la adsorción en zeolitas intercambiadas iónicamente con diferentes cationes alcalino-térreos. En todos ellos se detecta un descenso en la capacidad de adsorción de CH₄ al intercambiar Mg con Na en zeolita 13X [84, 94, 95]. La pérdida de capacidad de adsorción se puede atribuir al bajo grado de intercambio iónico alcanzado respecto a la 13X, el cual también se ha detectado en el intercambio iónico llevado a cabo durante

este trabajo (Tabla 5.2). Zhang et al. [84] relacionaron esta disminución en la adsorción en zeolita X intercambiada con Mg a que, al tratarse de un catión con una densidad de carga elevada, es posible que no se consiga su deshidroxilación completa durante la activación a 623 K (la temperatura típica para la activación de zeolitas) por el que se formaría Mg^{2+} .

Tabla 5.9. Comparación de constante difusional y constante de Henry en zeolitas X

Adsorbente	T (K)	Gas	K_H (mol/kg·Pa)·10⁵	D_c/r_c^2 (s⁻¹)
13X	308	N ₂	0.24	0.339
CaX	313	N ₂	0.73	0.0891
MgX	313	N ₂	0.14	0.756
13X	308	CH ₄	0.39	0.26
CaX	313	CH ₄	0.81	0.063
MgX	313	CH ₄	0.14	0.716
13X	308	CO	0.81	0.118
CaX	313	CO	0.81	0.0066
MgX	313	CO	0.48	0.230
13X	308	CO ₂	75.20	0.00041
CaX	313	CO ₂	57.80	0.00014
MgX	313	CO ₂	65.41	0.00130

En bibliografía se han encontrado valores de la constante difusional para el CO en zeolita 13X y zeolita CaX a partir de curvas de rotura y del estudio de la isoterma en un equipo manométrico de adsorción [92, 96]. Los valores publicados son para zeolita 13X de 0.07 s^{-1} a 298 K y para zeolita CaX de 0.005 s^{-1} a 303 K. Estos valores son muy similares a los mostrados en la Tabla 5.9. Para CO₂ se ha encontrado en bibliografía una constante difusional de $6 \cdot 10^{-4}$ y $5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ obtenidas a partir de curvas de rotura a 303 K para la zeolita 13X y la CaX respectivamente [87, 92]. Estos valores tienen el mismo orden de magnitud que los mostrados en la Tabla 5.9.

Atendiendo a los resultados de la constante difusional y la constante de Henry en la zeolita CaX se puede observar que presenta constantes de Henry más elevadas que las zeolitas 13X y MgX. Se ha encontrado que la constante de Henry de N₂ en zeolita CaX aumenta respecto a las demás, lo que a priori, permite pensar en la zeolita

CaX como un adsorbente a considerar para la purificación de corrientes donde hay presencia de N_2 . En la adsorción de CH_4 se observa que la zeolita CaX presenta una constante de Henry mayor en comparación con la zeolita 13X y la MgX. Cabe señalar que los adsorbatos donde más acusado es el aumento de constante de Henry han sido en N_2 y CH_4 . Ambas moléculas son las que presentan propiedades de momento dipolar y momento cuadrupolar más bajas en comparación con el CO y CO_2 . Parece ser que el alto grado de intercambio alcanzado en la CaX, y el hecho de que tenga mayor densidad de carga que el Na (pero no tanta como el Mg) da lugar a campos eléctricos suficientemente intensos para aumentar la interacción adsorbato-adsorbente.

La zeolita MgX presenta constantes difusionales mayores para el CO_2 , pero en cambio presenta constantes de Henry similares a las zeolitas 13X y CaX. Aunque la zeolita MgX presenta menor limitación a la difusión en microporos para CO_2 tiene una afinidad por la MgX similar a la 13X y CaX, probablemente por el elevado momento cuadrupolar de la molécula de CO_2 . Esto puede indicar que la adsorción de CO_2 no se ve alterada significativamente por la presencia de cationes de Na^+ , Ca^{2+} o Mg^{2+} .

5.3 Resultados de curvas de rotura

Se han realizado de experimentos de adsorción en los que se han estudiado las curvas de rotura de distintos gases. El objetivo es, en primer lugar, la obtención de las isothermas de adsorción de compuestos puros y en segundo lugar la isoterma de adsorción multicomponente de una mezcla de estos gases formada por H_2 , CH_4 , CO y CO_2 . Se han empleado como adsorbentes: el carbón activado BPL, zeolita CaX y zeolita MgX.

5.3.1 *Determinación del volumen muerto de la instalación de curvas de rotura*

Se han realizado experimentos de curva de rotura en la instalación experimental en condiciones en las que no existe adsorción. Se busca así determinar los parámetros de ajuste del volumen muerto descritos en el apartado de modelo teórico. Para ello se han empleado esferas de vidrio de 2 mm de diámetro como lecho en lugar de los adsorbentes. Sería más adecuado determinar el volumen muerto de la instalación con el lecho de partículas adsorbentes correspondientes. El motivo de emplear bolas de vidrio es porque el espectrómetro de masas empleado no es sensible a los cambios de concentración de He y H_2 . Dichos gases que no se adsorben significativamente en los adsorbentes estudiados en las condiciones estudiadas, por lo que serían adecuadas para determinar el volumen muerto de los lechos de adsorción. Se ha asumido que el volumen muerto de la instalación con bolas de vidrio no difiere significativamente del que se va a tener en los experimentos con lecho de partículas adsorbentes. Al tratarse de la misma instalación para todos los adsorbentes, los parámetros obtenidos se han empleado para la modelización del volumen muerto en los estudios de curvas de rotura de carbón activado BPL, CaX y MgX.

Los experimentos de volumen muerto se realizaron a una presión total dentro del lecho de 2 barg ($2.95 \cdot 10^5$ Pa), a tres temperaturas diferentes (298 K, 313 K, y 338 K) y a tres caudales diferentes (1, 1.5 y 2 ml/s). Se ha empleado una mezcla binaria de He- N_2 en donde se ha estudiado la evolución de la concentración de N_2 . Se trabajado

con una concentración baja de N_2 para poder asumir que el caudal es constante durante los experimentos.

Se ha utilizado el modelo matemático para reproducir curvas de rotura simuladas. Para ello se ha especificado que no existe adsorción en el lecho, se ha tenido en cuenta la porosidad de lecho (un valor de 0.4 para lechos de partículas esféricas), la porosidad de partícula (se ha fijado un valor de $1 \cdot 10^{-10}$ para indicar que la partícula no es porosa).

Se ha calculado el volumen muerto de la curva de rotura experimental utilizando la Ecuación 5.1.

$$V_{M,exp} = Q_{lab} \int_0^t \left(1 - \frac{y_t}{y_{t,0}}\right) dt \quad [5.1]$$

El modelo matemático explicado en la Sección 4.2 utiliza la Ecuación 4.33 para calcular el valor del volumen muerto del lecho en función de los parámetros N_T , V_T y t_D . Se han seleccionado los parámetros que dan lugar a un cálculo del volumen muerto empleando la Ecuación 4.33 que mejor se aproxima tanto a la curva de rotura experimental como al volumen muerto calculado con la Ecuación 5.1. En la Tabla 5.10 se muestra la comparación entre ambos resultados, y la desviación entre ambas medidas.

Tabla 5.10. Comparación del cálculo de volumen muerto experimental con el calculado por el modelo matemático

T (K)	$Q_{lab}(ml/s)$	$V_{M,exp} (m^3)$	N_T	$V_T (m^3)$	$t_D (s)$	$V_{M,calc} (m^3)$	Error (%)
338	0.994	$2.67 \cdot 10^{-5}$	2	$4.0 \cdot 10^{-6}$	31	$2.32 \cdot 10^{-5}$	13.2
338	1.502	$2.32 \cdot 10^{-5}$	4	$1.70 \cdot 10^{-6}$	21	$2.23 \cdot 10^{-5}$	3.9
338	2.050	$2.57 \cdot 10^{-5}$	2	$3.25 \cdot 10^{-6}$	18	$2.39 \cdot 10^{-5}$	6.8
313	0.998	$4.06 \cdot 10^{-5}$	4	$7.75 \cdot 10^{-6}$	12	$3.91 \cdot 10^{-5}$	3.6
313	1.497	$2.34 \cdot 10^{-5}$	4	$1.70 \cdot 10^{-6}$	19	$2.04 \cdot 10^{-5}$	13.0
313	2.049	$2.51 \cdot 10^{-5}$	2	$2.75 \cdot 10^{-6}$	17	$2.12 \cdot 10^{-5}$	15.4
298	0.998	$3.40 \cdot 10^{-5}$	---	---	---	---	---
298	1.502	$2.43 \cdot 10^{-5}$	4	$1.70 \cdot 10^{-6}$	19	$2.00 \cdot 10^{-5}$	17.7
298	2.062	$2.58 \cdot 10^{-5}$	2	$2.75 \cdot 10^{-6}$	17	$2.07 \cdot 10^{-5}$	19.5

Se puede apreciar una desviación entre el resultado experimental y simulado entre un 3.6 y un 19.5 %. La principal fuente de error se atribuye al desarrollo final de la curva de rotura. Observando la Figura 5.32, se aprecia una deriva en la señal experimental que alarga el tiempo hasta alcanzar la saturación de la curva de rotura. El modelo no predice este comportamiento y, aunque el tiempo de rotura y la dispersión de la curva se reproducen bien con el modelo, el valor de volumen simulado es inferior al experimental.

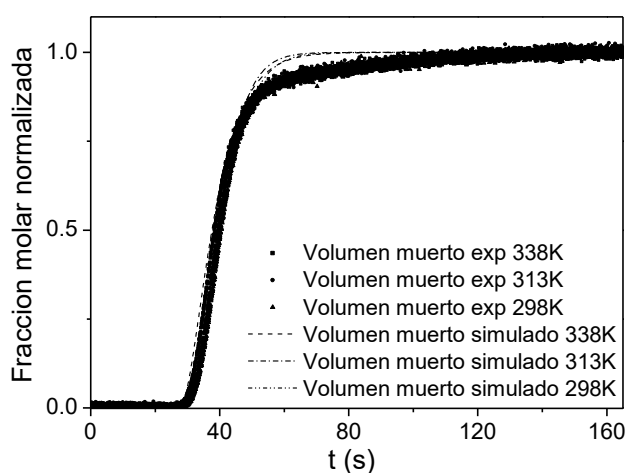


Figura 5.32. Ajuste del volumen muerto para los experimentos realizados a un caudal de 1.5 ml/s.

En base a los resultados obtenidos, se ha escogido trabajar a un caudal de 1.5 ml/s durante los experimentos de curvas de rotura debido a la buena reproducibilidad de los resultados. El error con caudales de 2 ml/s es muy parecido, pero se ha escogido trabajar a un caudal más bajo para alargar los tiempos de adsorción. Por tanto, el valor empleado para calcular el volumen muerto con la Ecuación 4.33 en los experimentos de curva de rotura con los adsorbentes es: volumen de tanque $1.7 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$, número de tanques de 4 y tiempo de retraso de 19 s. En la Figura 5.32 se muestran juntos los ajustes de volumen muerto a tres temperaturas para los experimentos realizados a un caudal de 1.5 ml/s.

5.3.2 *Curvas de rotura de compuestos puros*

Se han obtenido las isothermas de adsorción de compuestos puros en los adsorbentes: carbón activado BPL, zeolita CaX y zeolita MgX. Los adsorbatos estudiados han sido N₂, CH₄, CO y CO₂.

Se ha empleado He como portador para la mezcla alimento al considerarse como un gas que no se adsorbe en ninguno de los adsorbentes estudiados. Se han estudiado las isothermas de adsorción a diferentes temperaturas con el objetivo de obtener los parámetros de la isoterma en función de la concentración de adsorbato y de la temperatura en el intervalo de condiciones estudiado. Al obtener la isothermas de experimentos de curvas de rotura se busca reproducir las condiciones fluidodinámicas características de los procesos de purificación de hidrógeno mediante ciclos PSA.

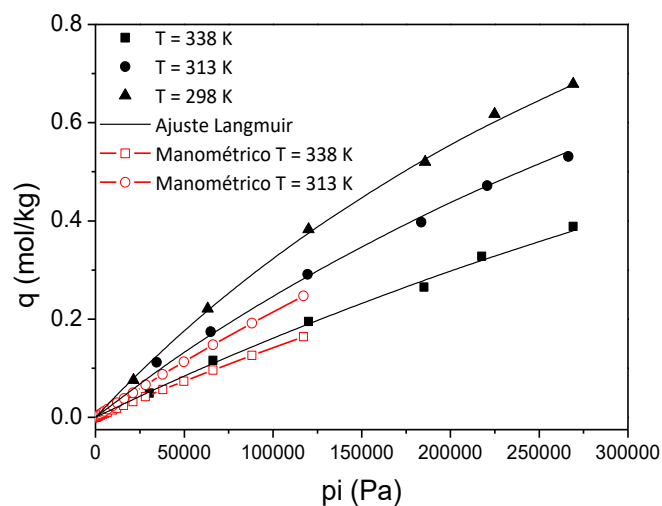
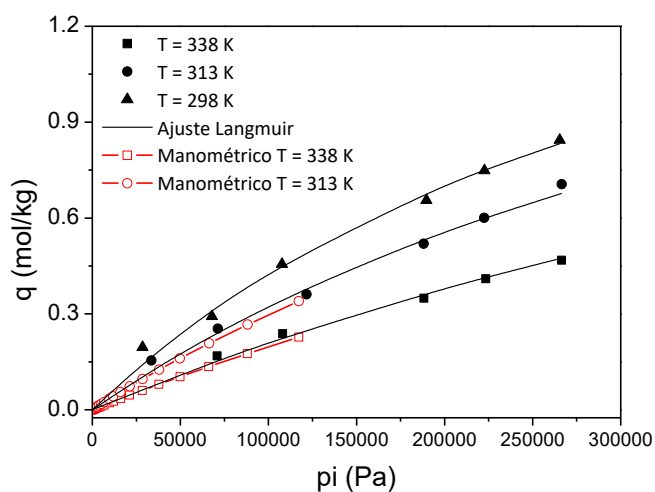
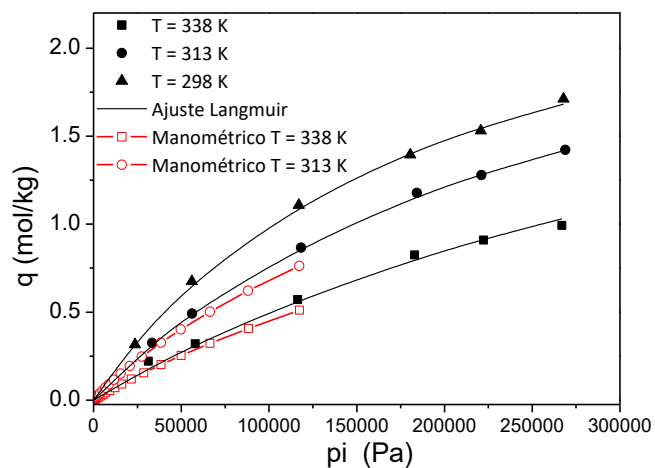
Se ha utilizado el modelo de la isoterma de Langmuir para reproducir la capacidad de adsorción. Se ha utilizado el programa OriginPro para el ajuste múltiple de las capacidades de adsorción obtenidas para cada par adsorbato-adsorbente al modelo de la isoterma de Langmuir. El modelo de Langmuir se ha elegido ya que tiene significado físico relativo al mecanismo de la adsorción [20] y ya se ha empleado para describir la adsorción en este tipo de sistemas con buenos resultados. Otra razón por la que se ha empleado el modelo de isoterma de Langmuir es, debido a que el modelo matemático incluye múltiples fenómenos (adsorción, difusión externa e interna, transferencia de calor y dispersión axial), un modelo de isoterma con un elevado número de parámetros, puede conducir a que el modelo no alcance la convergencia.

Se han realizado análisis de la isoterma de equilibrio hasta una presión de $1.2 \cdot 10^4$ Pa en un equipo manométrico Micromeritics modelo ASAP 2000 y se han comparado con las isothermas obtenidas en lecho fijo. El análisis consiste en la adsorción alcanzada en un sistema en equilibrio entre una atmósfera pura de adsorbato y el adsorbente. La capacidad de adsorción se obtiene de la medida de la presión y temperatura en equilibrio en la cámara de análisis. Antes de cada análisis de isoterma en el equipo manométrico la muestra se desgasifica a 413 K y atmósfera de vacío durante la noche. Las isothermas de equilibrio se han medido a 313 K y 338 K.

5.3.2.1 Carbón activado BPL

De la Figura 5.33 a la Figura 5.36 se muestran las capacidades de adsorción obtenidas de los experimentos de curva de rotura en función de la presión parcial de adsorbato. Las líneas negras corresponden con el ajuste de la isoterma de Langmuir. El modelo de la isoterma de Langmuir reproduce satisfactoriamente la capacidad de adsorción de los diferentes adsorbentes sobre carbón activado. Los puntos rojos huecos representan las capacidades de adsorción obtenidas en el equipo manométrico. La línea roja discontinua se ha añadido para poder apreciar la curvatura de las isothermas y así hacerla comparable a los resultados experimentales. Las capacidades de adsorción obtenidas por ambos métodos se pueden considerar iguales. Tanto el cálculo de la capacidad a través de curvas de rotura, como la capacidad con el equipo manométrico, son susceptibles de presentar ligeras desviaciones [97]. Por tanto, las isothermas obtenidas con curvas de rotura y en el equipo manométrico predicen prácticamente las mismas capacidades de adsorción de N_2 , CH_4 , CO y CO_2 en carbón activado BPL.

De las isothermas de adsorción se observa que el compuesto que más se adsorbe es el CO_2 , llegando a alcanzar valores de q de 3 mol/kg. Además, es la isoterma que presenta una mayor curvatura y por tanto presenta la adsorción más favorable de los adsorbatos estudiados [98]. El siguiente gas que más se adsorbe es el CH_4 seguido del CO y el N_2 como el gas que menos se adsorbe. Los resultados obtenidos para el carbón activado BPL se asemejan a los resultados publicados en la literatura en otros estudios con carbones activados de naturaleza similar [47, 87, 91, 97, 99, 100]

Figura 5.33. Isotermas de adsorción de carbón activado BPL para N_2 .Figura 5.34. Isotermas de adsorción de carbón activado BPL para CO .Figura 5.35. Isotermas de adsorción de carbón activado BPL para CH_4 .

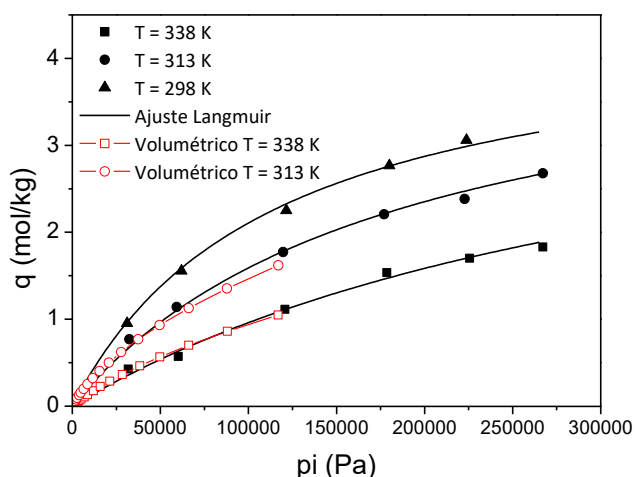


Figura 5.36. Isotermas de adsorción de carbón activado BPL para CO_2 .

En la Tabla 5.11 se muestran los parámetros de la isoterma de Langmuir de cada gas estudiado. Debido a que no ha sido posible realizar experimentos de curva de rotura de H_2 se han ajustado las capacidades de adsorción obtenidas mediante el análisis con el equipo manométrico. Una de las suposiciones de la isoterma de Langmuir es que la adsorción se da en centros de adsorción energéticamente homogéneos [18].

Tabla 5.11. Parámetros de la isoterma de Langmuir para el carbón activado BPL.

Parámetros de Langmuir	H_2^*	N_2	CH_4	CO	CO_2
$q_{\max,i}$ mol/kg	1.790	1.829	2.802	1.929	4.51
$K_{o,i}$ Pa^{-1}	$1.33 \cdot 10^{-8}$	$2.35 \cdot 10^{-9}$	$1.90 \cdot 10^{-9}$	$2.17 \cdot 10^{-9}$	$4.28 \cdot 10^{-10}$
ΔH_{ads} J/mol	5926	16935	19796	17800	24584

* Parámetros obtenidos del ajuste de las capacidades de adsorción obtenidas en el equipo manométrico.

Con el objetivo de estudiar la cinética de adsorción en lecho fijo se ha resuelto el modelo matemático con el que se han reproducido las curvas de rotura en carbón activado BPL obtenidas experimentalmente. El software AspenPlus se ha empleado para la estimación de los valores de la difusividad molecular de las mezclas binarias a la temperatura y presión experimental. Se han obtenido valores (en m^2/s) de $2.1 \cdot 10^{-5}$ para CO_2 , $2.35 \cdot 10^{-5}$ para CO , $2.3 \cdot 10^{-5}$ para CH_4 y $2.38 \cdot 10^{-5}$ para N_2 . La constante de difusión en macroporos (k_{macro}) se calcula directamente con la correlación expuesta en la Tabla 4.1 de la Sección 4.2. Para la difusión en microporos se ha empleado la constante difusional de la fase adsorbida obtenida de los experimentos de pulsos de

adsorción para cada gas. Debido a que no se dispone del valor de las constantes difusionales a la temperatura a las que se han llevado a cabo las curvas de rotura, se ha buscado una relación entre la constante de Henry volumétrica (K_c) y la constante difusional de la fase adsorbida (D_c/r_c^2). Se ha observado existe una relación inversamente proporcional (Figura 5.37).

Se ha ajustado la relación entre la constante difusional frente a K_c y se ha obtenido la Ecuación 5.2 [101]. Con dicha ecuación se han estimado de manera aproximada la constante difusional en carbón activado BPL para los diferentes adsorbatos a las temperaturas de los experimentos de curva de rotura (Tabla 5.12).

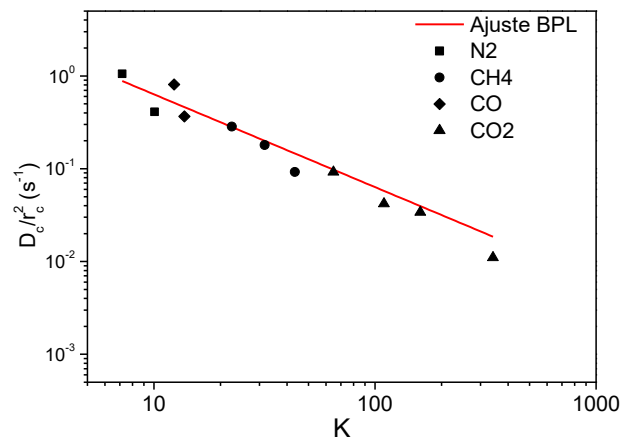


Figura 5.37. D_c/r_c^2 vs K volumétrico de las constantes difusionales para el carbón activado BPL.

$$\frac{D_c}{r_c^2} = \frac{6.33}{K_c} \quad [5.2]$$

Tabla 5.12. Constante difusional en microporos calculada para carbón activado BPL.

	298 K	313 K	338 K
N₂	0.48	0.64	0.99
CO	0.34	0.74	0.75
CH₄	0.12	0.17	0.28
CO₂	0.05	0.07	0.14

En la Tabla 5.13 se recogen los parámetros del modelo matemáticos que se han empleado para la predicción de las curvas de rotura en carbón activado BPL. En los experimentos de curva de rotura en carbón activado BPL con N₂, CO y CH₄ no se detectaron cambios en la temperatura dentro del lecho. Park et col. [91] y Lopes et col.

[102] detectaron variaciones de temperatura en la adsorción en lecho fijo para carbones activados similares. El motivo por el que no se ha detectado variación de temperatura en este caso puede ser debido a que la masa de adsorbente empleada ($4.76 \cdot 10^{-3}$ kg) es baja en comparación a la masa empleada en los otros trabajos, llegando a ser 5 veces menor, lo que supone que la cantidad de energía liberada durante la adsorción es muy inferior. Además, el radio de la instalación experimental de este trabajo es la mitad que el empleado por otros autores, lo que significa que la transmisión del calor al exterior tiene una resistencia menor. En la simulación de curvas de rotura de N_2 , CO y CH_4 los coeficientes de transmisión de calor se fijaron con valor infinito, esto supone una resistencia a la transmisión de calor nula y, por tanto, reproduce un comportamiento del lecho isoterma durante el proceso de adsorción. En la adsorción de CO_2 sí se detectaron variaciones de temperatura durante los experimentos debido a la mayor entalpía de adsorción del CO_2 (24.5 kJ/mol) y la mayor capacidad de adsorción.

Para obtener el valor de los parámetros de transmisión de calor para las simulaciones de la adsorción de CO_2 , se ajustaron curvas de temperatura simuladas con el modelo matemático a las curvas experimentales. Se ha empleado el método de Nelder y Mead [103] que minimiza el sumatorio del cuadrado de los residuos. Los parámetros ajustados del modelo han sido el coeficiente de transmisión de calor gas-pared (h_w) y el coeficiente de transmisión de calor pared-sistema (U). El coeficiente de correlación r^2 se ha calculado como medida de cuantificación de la calidad del ajuste.

De la Figura 5.38 a la Figura 5.41 se muestra la comparación entre las curvas experimentales y las predichas por el modelo, donde las líneas solidas corresponden a las curvas experimentales a cada concentración de adsorbato en la corriente alimento. Las líneas discontinuas corresponden con las curvas reproducidas por el modelo matemático. Se puede observar en la curva experimental un pequeño pico al inicio del tiempo de adsorción. Esto se debe al método experimental llevado a cabo. Antes de cada experimento la instalación se llena de He totalmente, quedando limpia completamente de adsorbible. El bypass se emplea para mezclar la corriente de He con el gas adsorbible. Se esperan unos pocos segundos a que el caudal se estabilice para

pasar la mezcla al lecho. Esta pequeña cantidad de adsorbible atraviesa la instalación por el bypass, detectándose con el espectrómetro de masas.

Tabla 5.13. Parámetros del modelo

Parámetro	Valor
Longitud de lecho (m)	0.13
Radio de lecho (m)	0.005
Masa adsorbente (kg)	$4.76 \cdot 10^{-3}$
Porosidad de lecho	0.5
Porosidad de partícula	0.312
Densidad de partícula (kg/m³)	932.7
Radio de partícula (m)	$4.5 \cdot 10^{-4}$
Parámetros de isoterma de Langmuir	Tabla 5.12
Coefficiente de transmisión de calor gas-pared (W/m²·K) *	575
Coefficiente de transmisión de calor pared-sistema (W/m²·K) *	212
Presión total sistema (Pa)	$2.935 \cdot 10^5$

* Utilizados en las simulaciones de la adsorción de CO₂ únicamente.

En Figura 5.39 (a 298 y 338 K principalmente) se observa que las curvas de rotura de CO en algunos casos parecen romper al mismo tiempo a pesar de las diferentes condiciones iniciales seleccionadas. En el Anexo se presenta la Tabla S5 en la que se muestran los caudales y concentraciones medidas para cada experimento. El caudal total de alimento en cada experimento se ha medido para tenerlo en cuenta en las simulaciones con el modelo matemático (y también en el balance de materia). Por ejemplo, a 298 K la curva de rotura con una concentración de 23.1 % de CO y un caudal total de $1.45 \cdot 10^{-6}$ m³/s se aproxima a la curva adyacente, que tiene una concentración de CO de 36.6 % y un caudal total de $1.36 \cdot 10^{-6}$ m³/s. El caudal más alto de un experimento a menor concentración (23.1%) resulta en un tiempo de rotura similar a la curva de menor caudal y mayor concentración (36.6 %). Esto ocurre también entre los experimentos de concentración de 75.7 y 90.3 % donde el solapamiento es aún más acentuado a causa de la curvatura de la isoterma.

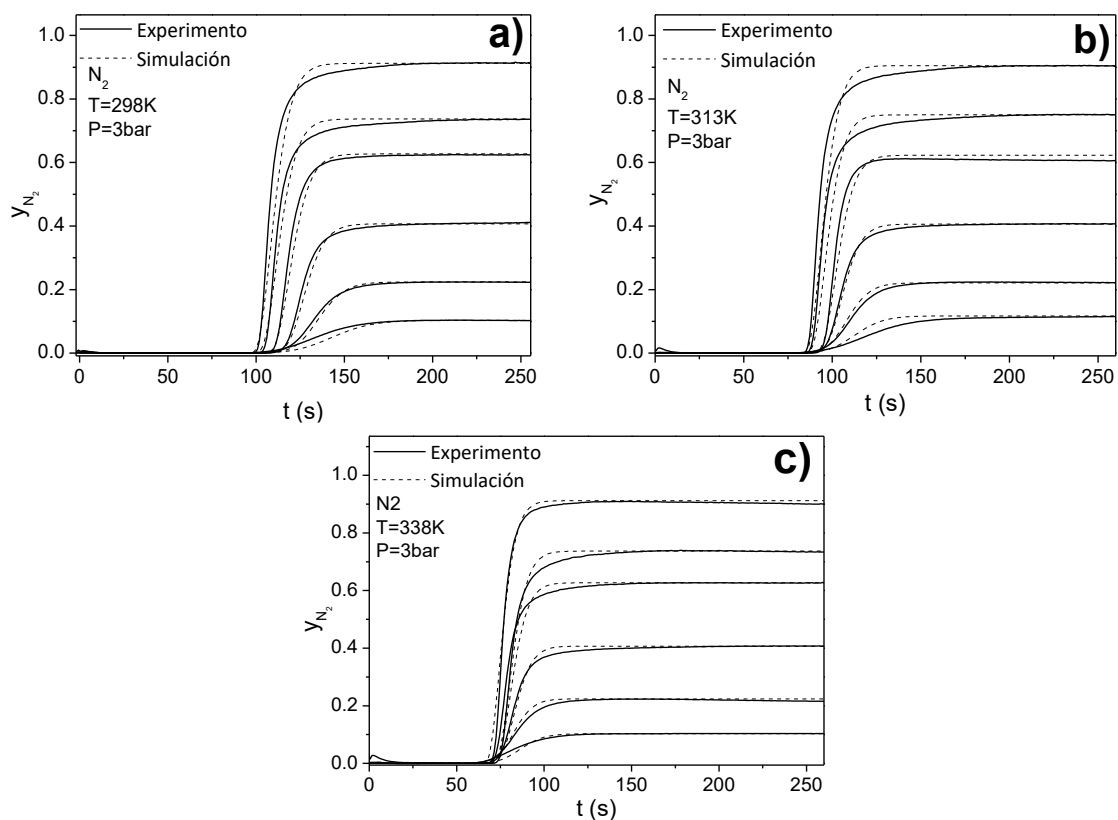


Figura 5.38. Comparación de las curvas de rotura experimentales (continua) y simulada (discontinua) de N_2 en carbón activado BPL a a) 298 K, b) 313 K y c) 338 K.

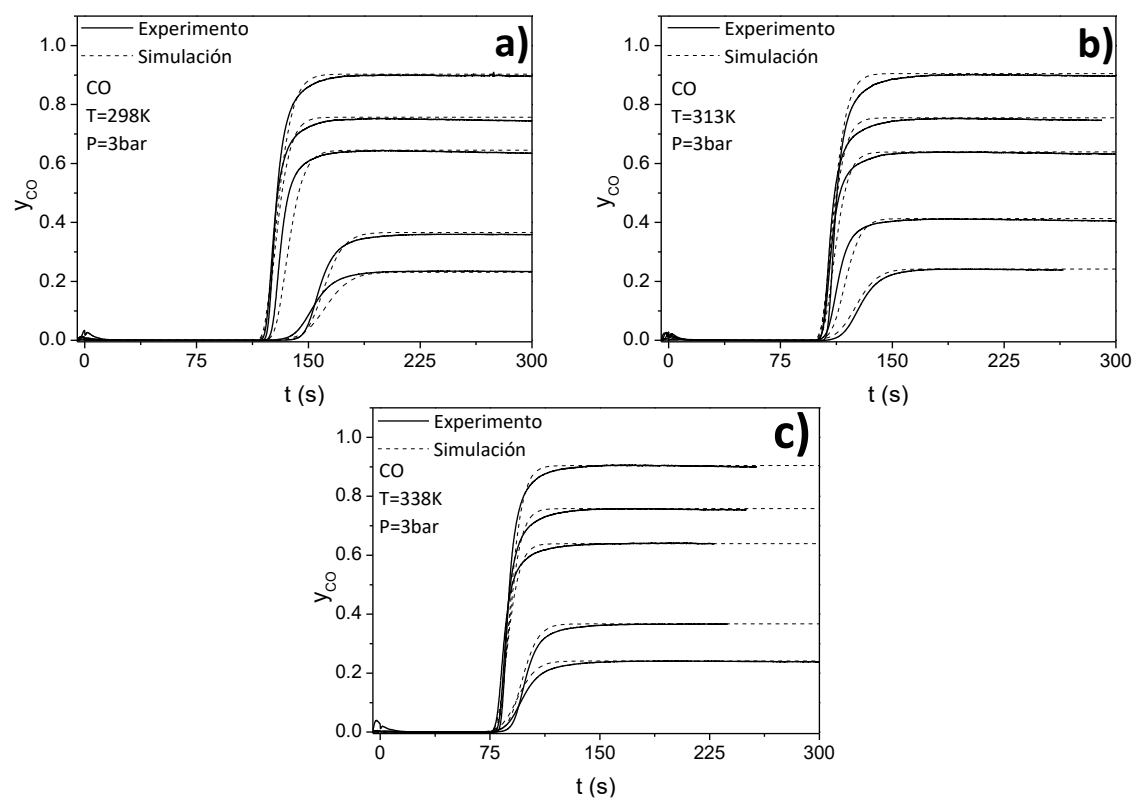


Figura 5.39. Comparación de las curvas de rotura experimentales (continua) y simulada (discontinua) de CO en carbón activado BPL a a) 298 K, b) 313 K y c) 338 K.

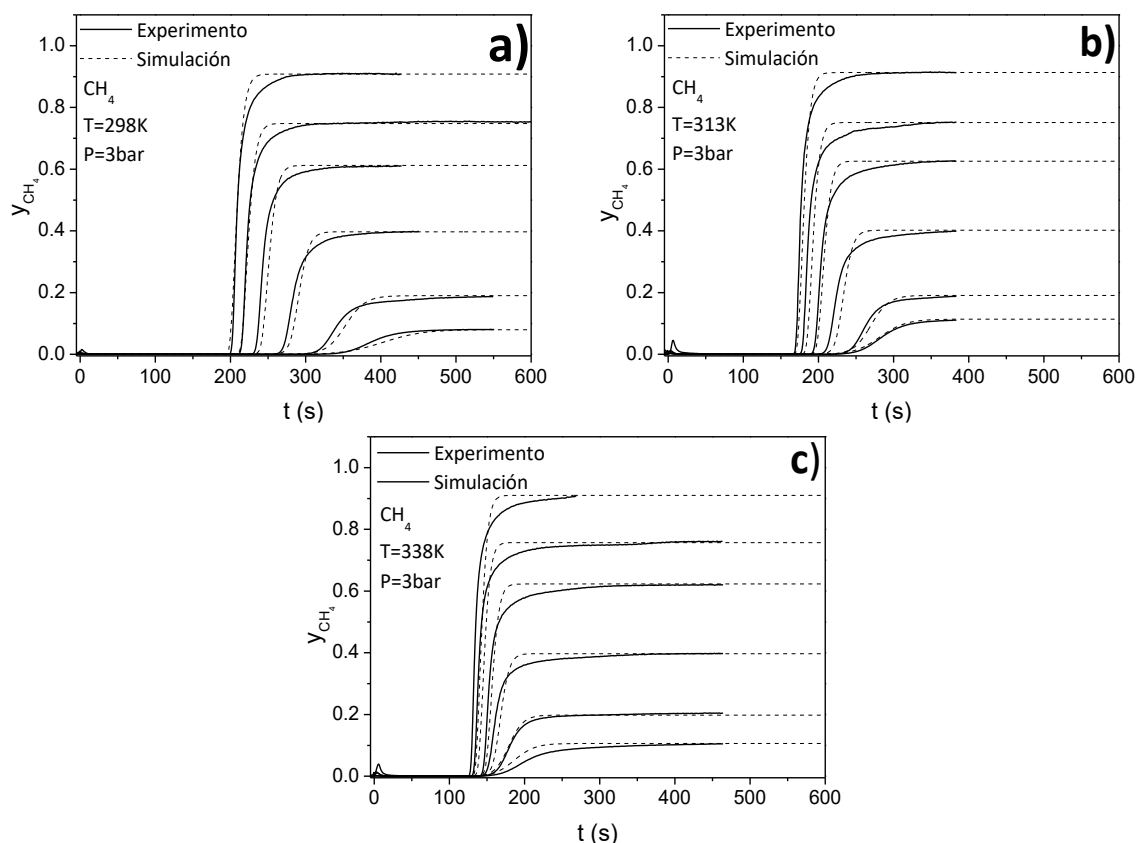


Figura 5.40. Comparación de las curvas de rotura experimentales (continua) y simulada (discontinua) de CH_4 en carbón activado BPL a a) 298 K, b) 313 K y c) 338 K.

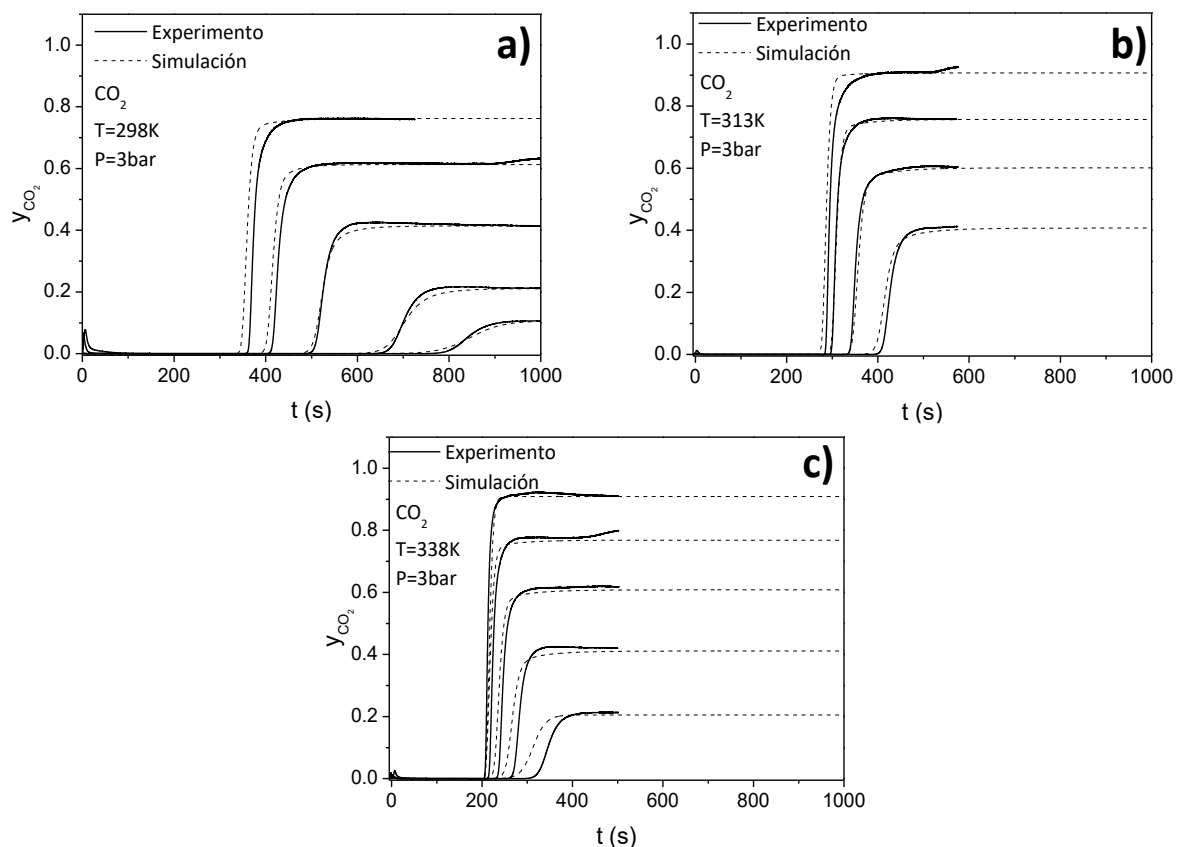


Figura 5.41. Comparación de las curvas de rotura experimentales (continua) y simulada (discontinua) de CO_2 en carbón activado BPL a a) 298 K, b) 313 K y c) 338 K.

Se puede observar que en algunos casos el tiempo de rotura difiere entre la curva experimental y la simulada. El tiempo de rotura se determina por la capacidad de adsorción del lecho, por tanto, los casos en los que la capacidad de adsorción obtenida experimentalmente se aleja del ajuste a la isoterma de Langmuir, la curva de rotura predicha por el modelo va a desviarse de la curva experimental. Otra fuente de desviación en la predicción del modelo respecto a los experimentos se puede deber a la influencia del caudal de alimento. Pequeños errores durante la medida de esta variable tienen una influencia significativa en el tiempo de rotura, ya que es proporcional al número de moles introducidos al sistema. En la Figura 5.42 se muestra un estudio de sensibilidad del tiempo de rotura en la predicción de una curva de rotura simulada. Para ello se ha modificado el valor del caudal de alimento medido durante el experimento un 5 %. Una desviación en esta medida es una fuente de error importante en las simulaciones de curva de rotura [104, 105]. El hecho de que las curvas simuladas se vean desplazadas indistintamente a la izquierda o a la derecha de la experimental significa que no es atribuible a un error sistemático del método. En general la predicción de las curvas de rotura es bastante satisfactoria en este caso debido a que el modelo de la isoterma de Langmuir reproduce bastante bien las capacidades obtenidas experimentalmente.

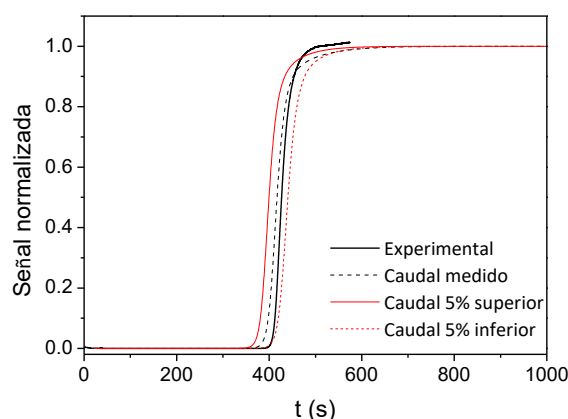


Figura 5.42. Estudio de sensibilidad de la medida de caudal en la predicción de curva de rotura

En la Figura 5.43 se muestran las curvas de temperatura registradas experimentalmente con el termopar a la salida del lecho. Para simular la curva de temperatura es necesario conocer el calor isostérico de adsorción desprendido durante la adsorción. Sievers y Mersmann [106] midieron el calor de adsorción de CO_2 con el grado de recubrimiento y obtuvieron un valor de la entalpía de adsorción

constante de 25 kJ/mol a 303 K y 50 bar en un carbón activado similar al empleado en este trabajo. Esto justifica emplear la entalpía de adsorción de la isoterma de Langmuir de CO₂ obtenida del ajuste (24.4 kJ/mol) como valor constante del calor de adsorción en las simulaciones de las curvas de temperatura para todo el intervalo de presión y temperatura estudiado.

Se puede observar la bondad del ajuste a pesar que la complejidad que supone la transmisión de calor atendiendo a la configuración del sistema. El carbón activado se encuentra confinado en un tubo el cual está a su vez rodeado por dos tubos concéntricos más. El conjunto de tubos se encuentra rodeado por una placa calefactora y todo el conjunto se encuentra dentro de una carcasa metálica (Figura 3.5). La complejidad de la transmisión de calor a través de las paredes del lecho y el horno calefactor hacia el exterior no está considerada en el modelo. De todas formas, el modelo es capaz de predecir el incremento de temperatura rápido debido a la adsorción y el descenso de temperatura debido a la difusión del calor hacia el exterior hasta volver a la temperatura del experimento.

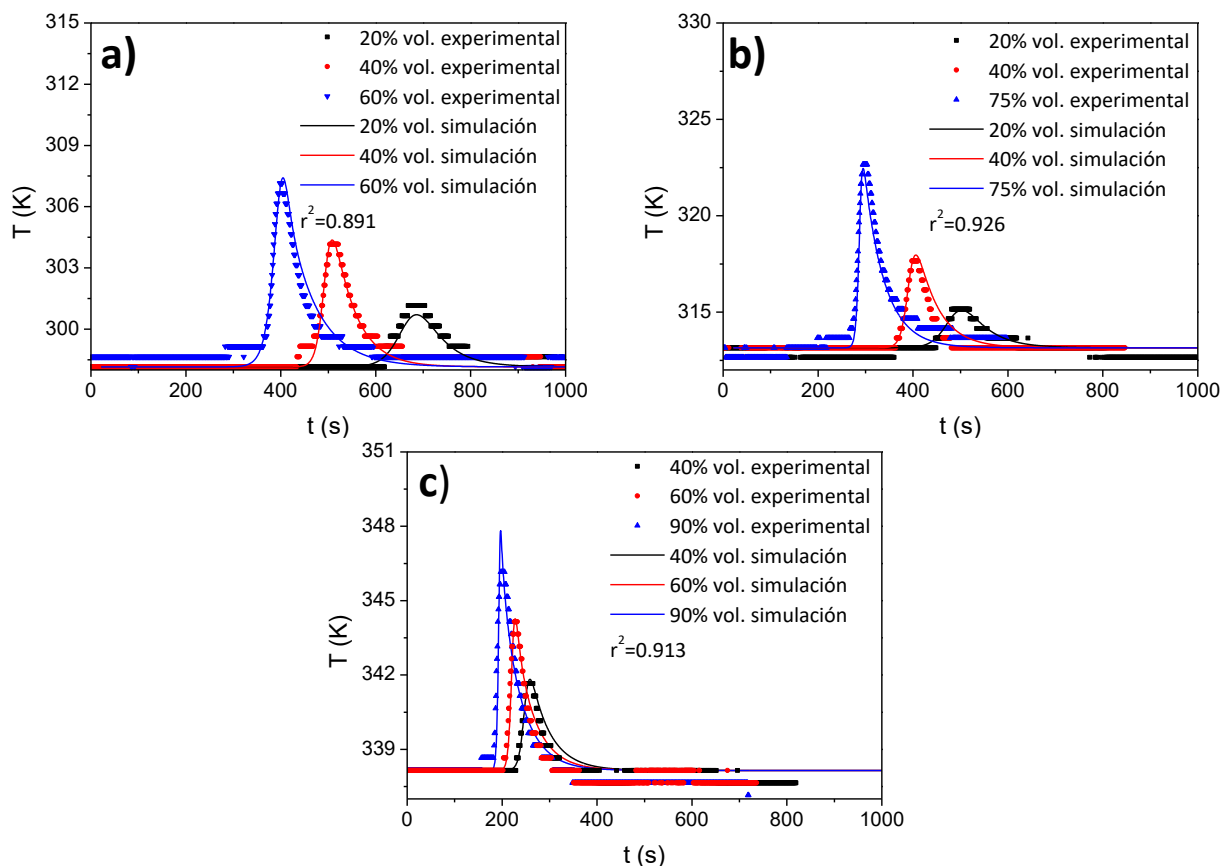


Figura 5.43. Comparación de curvas de temperatura de la adsorción de CO₂ en carbón activado BPL a a) 298 K, b) 313 K y c) 338 K.

5.3.2.2 Zeolitas CaX y MgX

De la Figura 5.44 a la Figura 5.47 se muestran los ajustes a la isoterma de Langmuir de las capacidades de adsorción obtenidas para los diferentes adsorbatos en zeolita CaX. En la Tabla 5.14 se presentan los parámetros de la isoterma de Langmuir obtenidos del ajuste múltiple de los resultados experimentales para cada gas. En el caso de CO_2 la isoterma se ha ajustado a un modelo de Doble Langmuir ya que reproduce de manera más adecuada la curvatura de la isoterma, sobre todo en la región de bajas presiones. Para N_2 , CH_4 y CO se puede observar como el modelo de la isoterma de Langmuir simple reproduce de forma satisfactoria los resultados obtenidos de capacidad de adsorción en zeolita CaX. Las líneas rojas con símbolos huecos corresponden a las isotermas de equilibrio de adsorción obtenidas en el equipo manométrico.

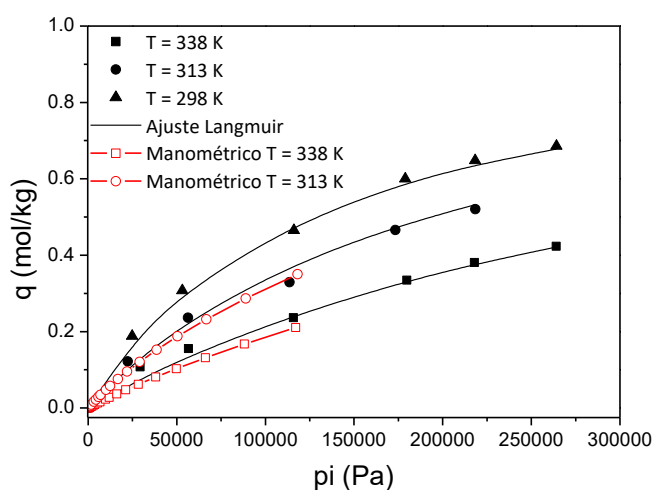


Figura 5.44. Isotermas de adsorción de zeolita CaX para N_2 .

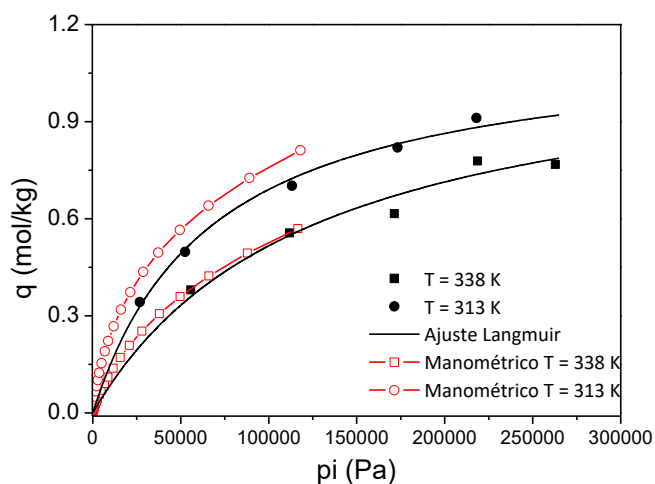


Figura 5.45. Isotermas de adsorción de zeolita CaX para CO .

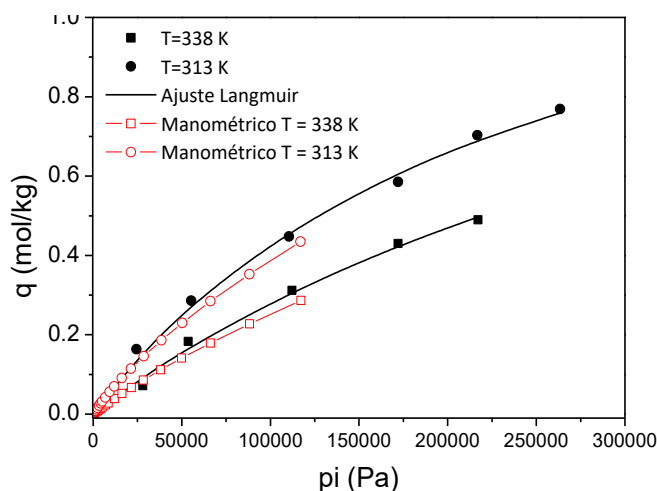


Figura 5.46. Isotermas de adsorción de zeolita CaX para CH₄.

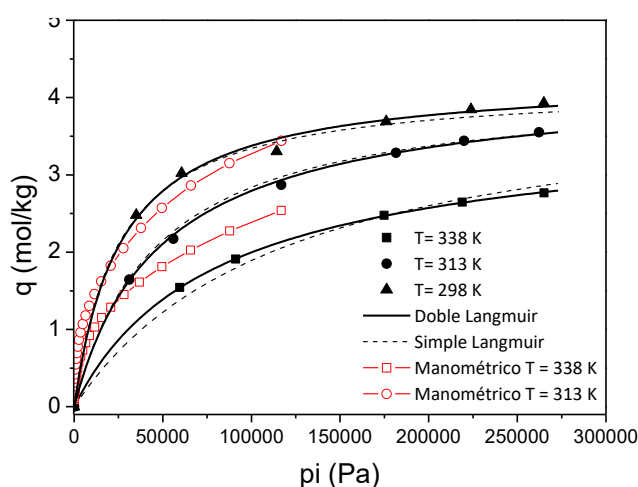


Figura 5.47. Isotermas de adsorción de zeolita CaX para CO₂.

De la comparación entre las isotermas obtenidas en lecho fijo y obtenidas el equipo manométrico se puede apreciar que presentan capacidades de adsorción similares para aquellos casos donde la interacción adsorbato-adsorbente es más débil (N₂ y CH₄). En el caso de CO se observa que la desviación entre ambas isotermas se produce a 313 K, mientras que a 338 K sí alcanza la capacidad de equilibrio. Por otro lado, la isoterma de CO₂ en lecho fijo no alcanza en ningún caso la capacidad predicha por la isoterma obtenida del análisis del equipo manométrico. En los estudios de curva de rotura en la zeolita CaX se regeneró el lecho a presión atmosférica con una corriente de He a 623 K por lo que se descarta que la menor capacidad obtenida en los experimentos de curva de rotura se deba a una desactivación del sólido [107]. La razón por la que no se alcanza la capacidad obtenida en el equipo manométrico para CO y CO₂ puede deberse a la alta resistencia a la difusión en microporos que sufren ambos

adsorbatos en la zeolita X [87]. Un factor que influye en la cantidad adsorbida durante la adsorción es el tiempo de contacto adsorbato-adsorbente. En lecho fijo el tiempo de contacto depende del caudal de adsorbible a través del lecho y de las limitaciones a la transferencia de materia. Si las limitaciones a la transferencia de materia durante la adsorción son mayores que el tiempo de contacto, la capacidad de adsorción del adsorbente puede quedar sin aprovechar totalmente [108].

Tabla 5.14. Parámetros de la isoterma de Langmuir de la zeolita CaX

Parámetros de Langmuir	H₂ *	N₂	CH₄	CO	CO₂ **	
q_{max,i} mol/kg	2.930	0.990	1.410	1.154	3.397	0.875
K_{o,i} Pa⁻¹	2.48 · 10 ⁻⁹	9.30 · 10 ⁻¹⁰	2.02 · 10 ⁻⁹	3.99 · 10 ⁻⁹	8.20 · 10 ⁻⁹	1.17 · 10 ⁻²⁰
ΔH_{ads} J/mol	7881	22516	20016	21407	20775	88868

*Parámetros obtenidos del ajuste de las capacidades de adsorción obtenidas en el equipo manométrico.

** Parámetros del primer y segundo término de la isoterma doble Langmuir de CO₂.

En la

Tabla 5.15 se presentan los parámetros empleados tanto para el cálculo de las capacidades de adsorción como para la resolución del modelo matemático con el que se han simulado las curvas de rotura de los experimentos en zeolita CaX. El modelo matemático se ha resuelto igual que en la simulación de curvas de rotura en carbón activado BPL. La masa de adsorbente MgX no alcanzó a llenar completamente el tubo del adsorbedor (longitud de lecho 0.10 m), por lo que se terminó de rellenar con esferas de vidrio iguales que las empleadas para determinar el volumen muerto de la instalación.

De la Figura 5.48 a la Figura 5.51 se representan las curvas de rotura predichas comparadas con las obtenidas experimentalmente. El modelo es capaz de reproducir las curvas de rotura experimentales para todos los adsorbatos. De manera generalizada se observa que las curvas a medida que aumenta la concentración van aproximándose unas a otras. Esto es a consecuencia de la curvatura de las isothermas. Al aumentar la concentración de adsorbible en el alimento de un experimento a otro, el incremento de capacidad de adsorción de adsorbato se reduce y, por tanto, las curvas respecto al tiempo de rotura se aproximan unas a otras.

Tabla 5.15. Parámetros adsorbentes CaX y MgX.

Parámetro	CaX	MgX
Longitud de lecho (m)	0.13	0.10
Radio de lecho (m)	0.005	0.005
Masa adsorbente (kg)	$5.45 \cdot 10^{-3}$	$4.45 \cdot 10^{-3}$
Porosidad de lecho	0.53	0.52
Porosidad de partícula	0.414	0.442
Densidad de partícula (kg/m^3)	1157	1138
Radio de partícula (m)	$4 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-4}$
Parámetros de isoterma de Langmuir	Tabla 5.14	Tabla 5.17
Coefficiente de transmisión de calor gas-pared* ($\text{W/m}^2 \cdot \text{K}$)	228	228
Coefficiente de transmisión de calor pared-sistema * ($\text{W/m}^2 \cdot \text{K}$)	167	167
Presión total sistema (Pa)	$2.935 \cdot 10^5$	$2.935 \cdot 10^5$

Para el modelado de las curvas de rotura de N_2 y CH_4 en zeolita CaX se han empleado las constantes de difusión de la fase adsorbida obtenidas de los pulsos de adsorción (Tabla 5.7). Estos valores reproducen la dispersión del frente de concentración en las curvas de rotura en todo el intervalo de concentración y temperatura estudiado. En el caso del CO y el CO_2 las curvas de rotura simuladas empleando la constante difusional en microporos obtenida en los experimentos de pulsos de adsorción reproducen las curvas de rotura con un frente de concentración más disperso que el experimental, es decir, que la resistencia a la difusión en microporos experimentada por el adsorbato en las curvas de rotura es menor en condiciones de adsorción en lecho fijo (Figura S1 y Figura S2). En el caso del CO_2 la diferencia es muy significativa llegando a variar el tiempo de rotura enormemente.

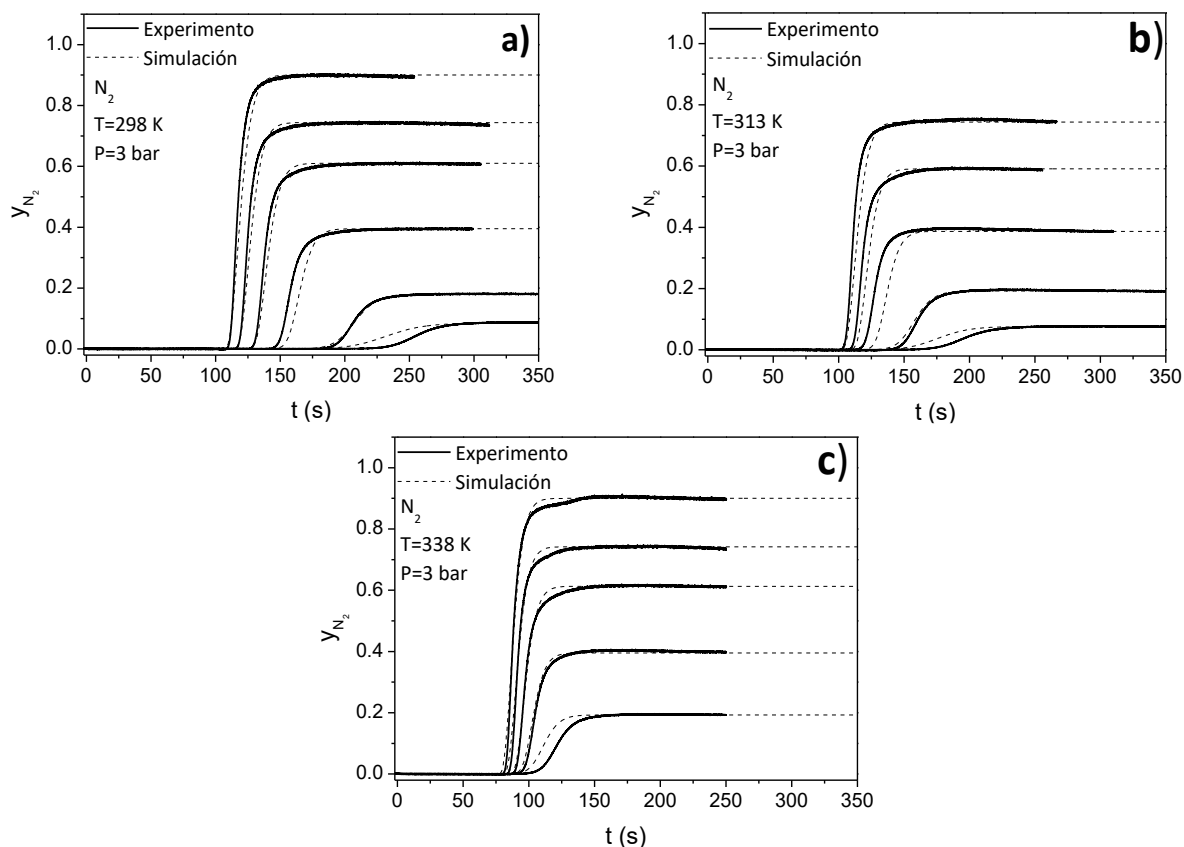


Figura 5.48. Comparación de las curvas de rotura experimentales (continua) y simulada (discontinua) de N_2 en zeolita CaX a a) 298 K, b) 313 K y c) 338 K.

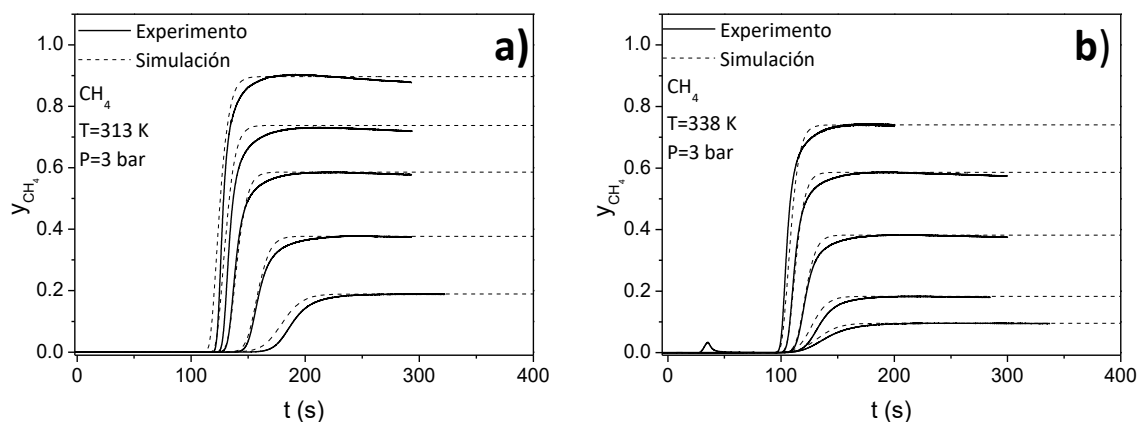


Figura 5.49. Comparación de las curvas de rotura experimentales (continua) y simulada (discontinua) de CH_4 en zeolita CaX a a) 313 K y b) 338 K.

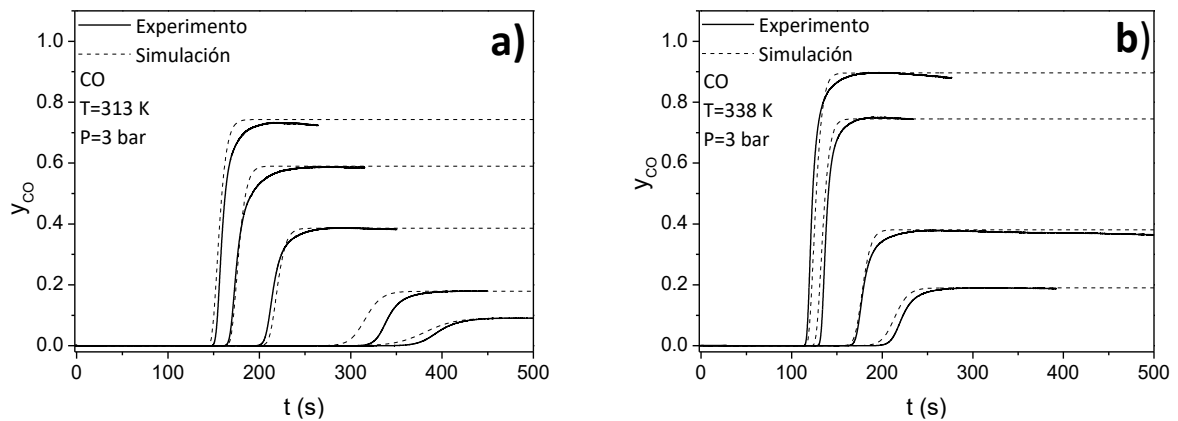


Figura 5.50. Comparación de las curvas de rotura experimentales (negro) y simulada (discontinua) de CO en zeolita CaX a a) 313 K y b) 338 K.

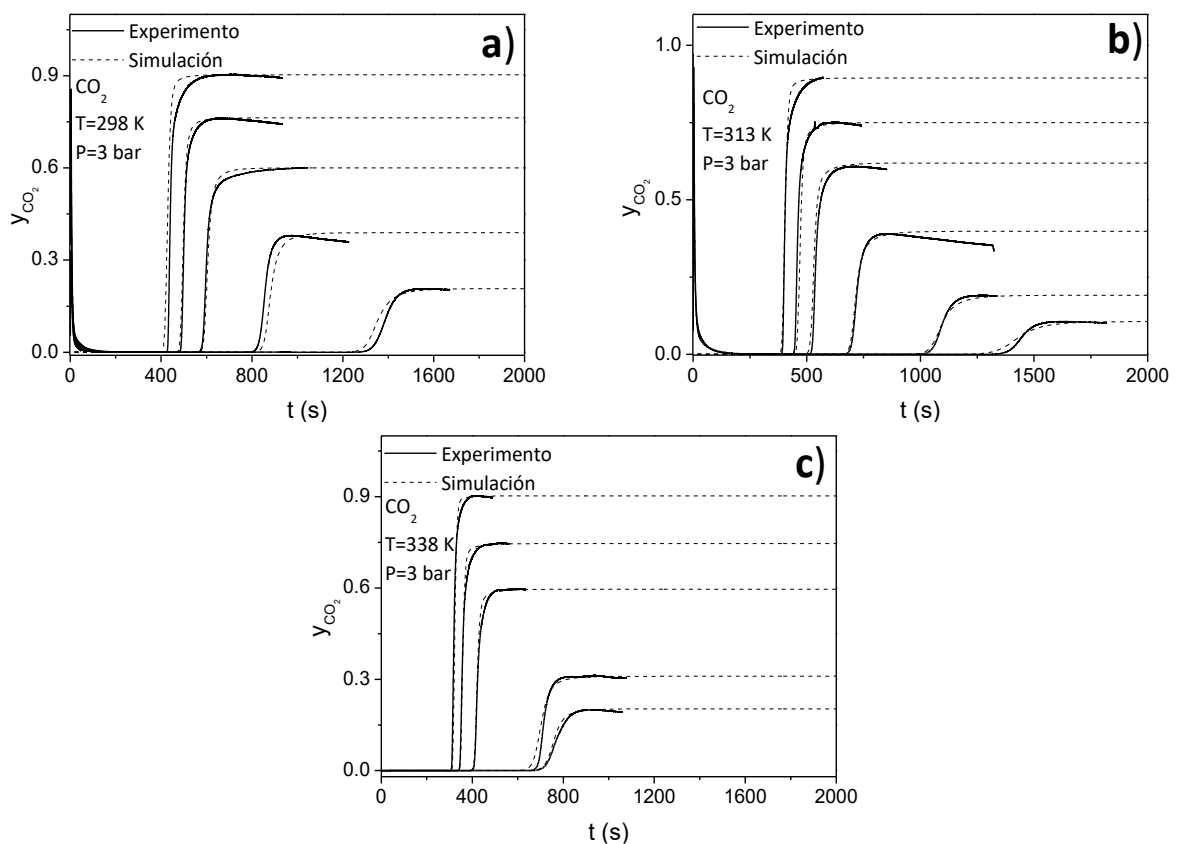


Figura 5.51. Comparación de las curvas de rotura experimentales (negro) y simulada (discontinua) de CO₂ en zeolita CaX a a) 298 K, b) 313 K y c) 338 K.

En la Tabla 5.16 se presentan las constantes difusionales que reproducen la dispersión del frente de concentración en la simulación de las curvas de rotura para el caso de CO y CO₂. Las constantes difusionales se ajustaron reduciendo al mínimo el sumatorio del cuadrado de los residuos entre la curva experimental y la simulada por el modelo matemático.

Tabla 5.16. Constante difusional D_c/r_c^2 en s^{-1} en zeolita CaX para la simulación de curvas de rotura.

	338 K	313 K	298 K
CO	0.053	0.033	---
CO ₂	0.034	0.013	0.0067

En la adsorción de N₂ y CH₄ la capacidad de adsorción alcanzada durante las curvas de rotura ha sido prácticamente igual que las obtenidas en el equipo manométrico. Para estos gases, la constante de difusión de la fase adsorbida obtenida en las condiciones de pulsos de adsorción sigue reproduciendo la cinética de adsorción en las condiciones de curvas de rotura.

En cambio, la isoterma de adsorción de CO a 313 K y de CO₂ no se corresponde con la isoterma predicha por el equilibrio en condiciones del análisis del equipo manométrico. Aun así, la curva de rotura experimental se desarrolla completamente. Ha sido para estos gases en los que la cinética de adsorción descrita en los pulsos de rotura no describe la transferencia de materia en curvas de rotura. Puede existir una limitación cinética en las condiciones de adsorción en curvas de rotura, por la cual no se consigue aprovechar la capacidad adsorbente total de la zeolita CaX en el caso del CO y CO₂. Estos adsorbatos son los que presentan interacciones adsorbato-adsorbente más energéticas. Es posible que, por la disposición de los cationes en los cristales de la zeolita, y el bajo tiempo de contacto entre el adsorbato y el adsorbente, no permitan rellenar completamente los centros de adsorción de la zeolita.

Durante la adsorción de N₂, CH₄ y CO no se ha detectado variación de temperatura en el lecho mientras que sí se han detectado durante la adsorción de CO₂. Al tratarse de un sistema diferente al caso de las curvas de rotura con carbón activado BPL se han ajustado los parámetros de intercambio de calor h_w y U . Se ha estimado el coeficiente de correlación para evaluar la calidad del ajuste. El valor ajustado de los parámetros con las curvas de temperatura de la adsorción de CO₂ en CaX se muestran en la Tabla 5.15. El valor del coeficiente h_w obtenido es menor al del carbón activado BPL (228 W/m²·K en el caso de CaX frente a 575 W/m²·K en carbón activado BPL) mientras que el valor de U se aproximan más (167 W/m²·K frente a 212 W/m²·K en CaX y carbón activado BPL respectivamente). La diferencia entre los valores de h_w se puede

deber a la diferencia que existe entre la morfología de cada sólido en donde el carbón activado BPL tiene una estructura granular y la zeolita CaX tiene una morfología de pellets. Esto puede variar el contacto entre el gas y la pared del adsorbedor. Aun así, los parámetros ajustados de transferencia de calor se consideran empíricos y su utilidad es la de reproducir las curvas de temperatura ya que tienen influencia en la predicción de curvas de rotura en el modelo.

En la Figura 5.52 se presenta la comparación de las curvas de temperatura durante la adsorción de CO₂ simuladas y experimentales. Para la simulación de la curva de temperatura se ha calculado el calor isostérico de adsorción de acuerdo a la Ecuación 2.24 empleando el programa MatLab. Se observa el modelo ajusta las curvas experimentales tanto en la altura como anchura del pico lo que implica que el modelo es capaz de simular adecuadamente la transmisión de calor del sistema.

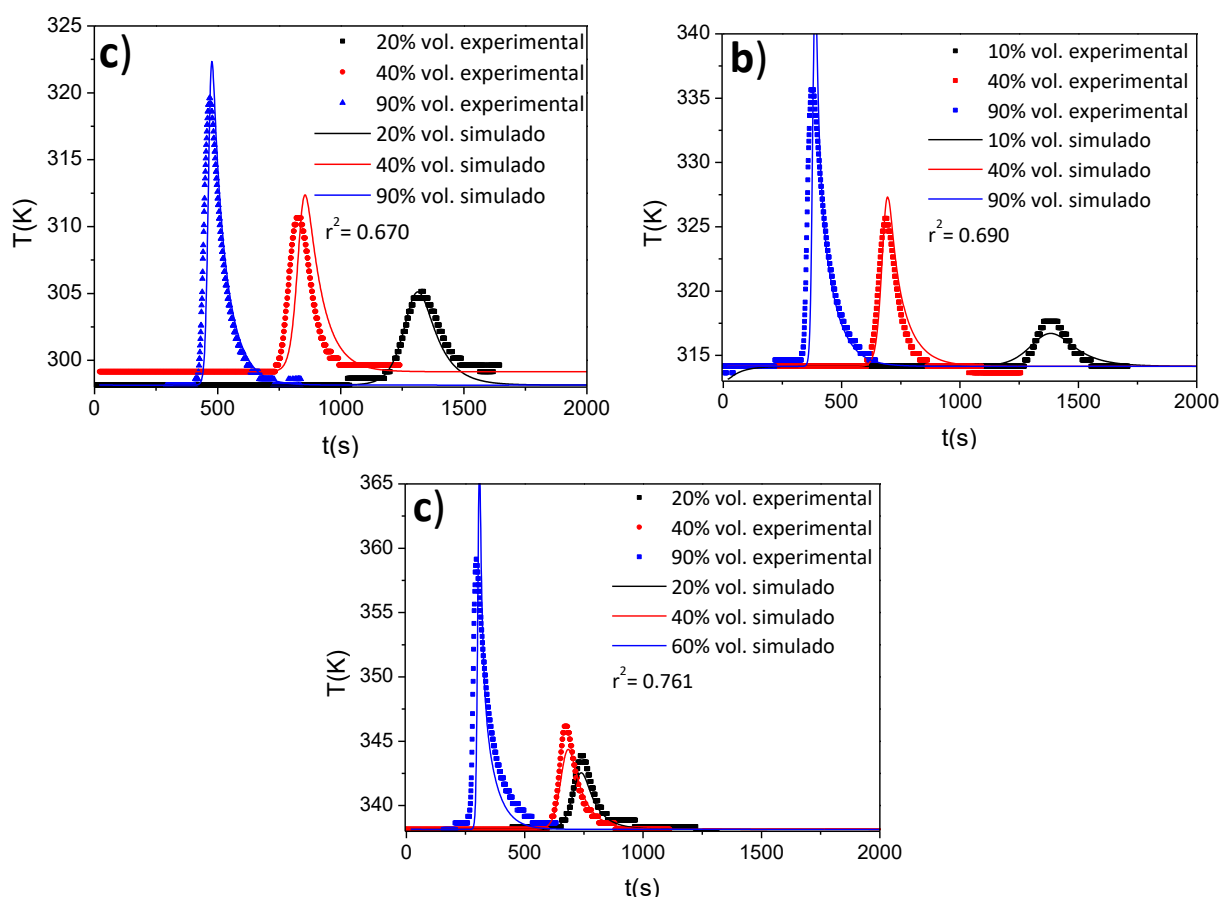


Figura 5.52. Comparación de curvas de temperatura de la adsorción de CO₂ en zeolita CaX a a) 298 K, b) 313 K y c) 338 K.

De la Figura 5.53 a la Figura 5.56 se presentan las isothermas obtenidas para los adsorbatos N₂, CH₄, CO y CO₂ en zeolita MgX. Se han ajustado los resultados de

capacidad de adsorción con el modelo de la isoterma de Langmuir (líneas negras) y se han incluido las isothermas obtenidas en el equipo manométrico (puntos rojos huecos). Para el ajuste de la isoterma de CO_2 se ha realizado el ajuste a la isoterma de Doble Langmuir ya que reproduce mejor los resultados obtenidos de capacidad de adsorción. El modelo de la isoterma de Langmuir simple sirve para reproducir los resultados experimentales obtenidos en el lecho fijo para N_2 , CH_4 y CO .

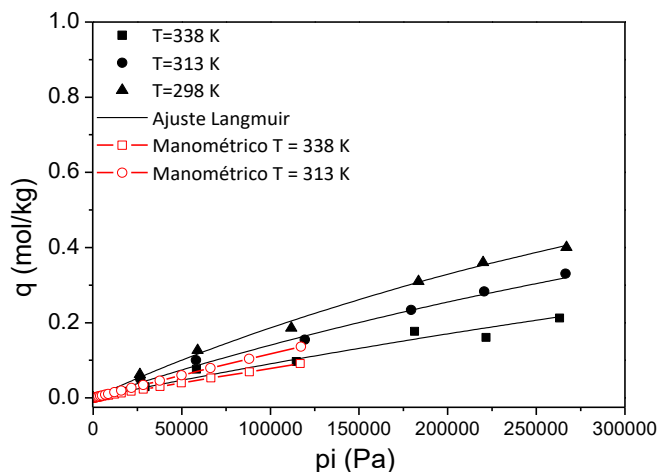


Figura 5.53. Isothermas de adsorción de zeolita MgX para N_2 .

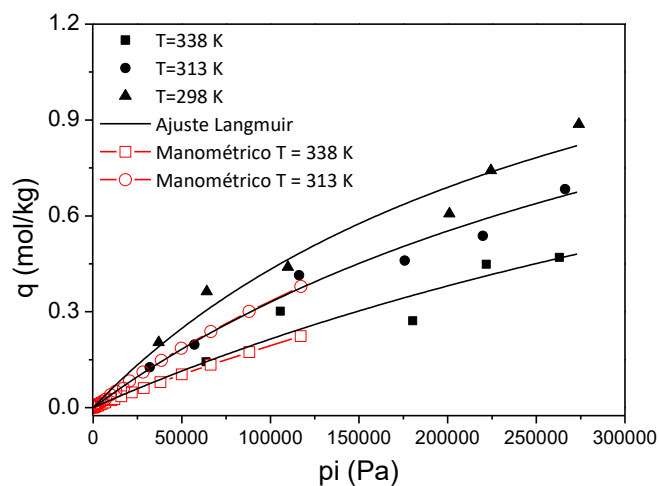


Figura 5.54. Isothermas de adsorción de zeolita MgX para CO

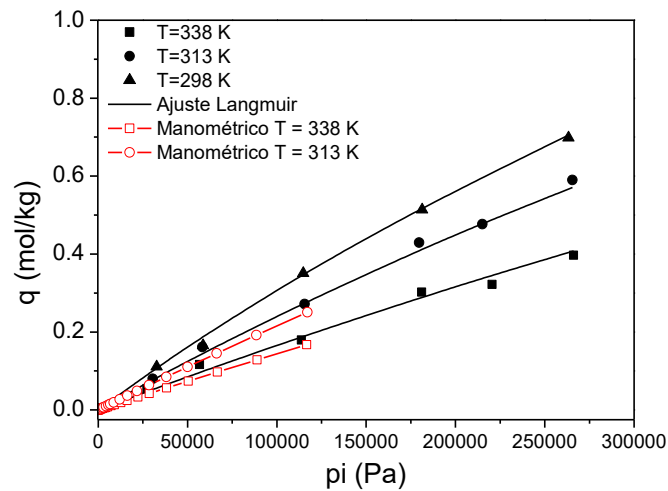


Figura 5.55. Isotermas de adsorción de zeolita MgX para CH₄.

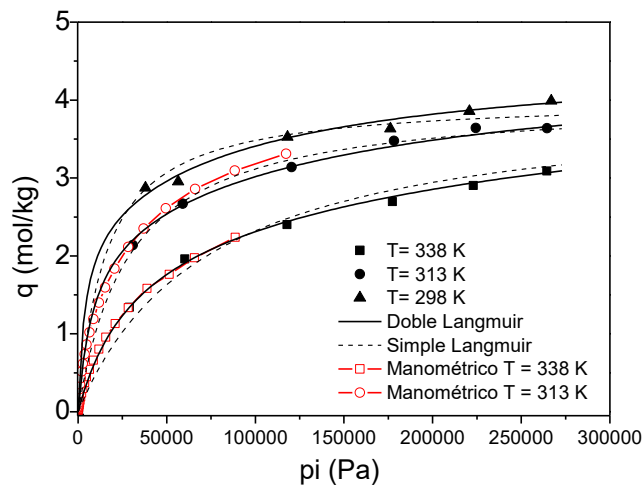


Figura 5.56. Isotermas de adsorción de zeolita MgX para CO₂.

Tabla 5.17. Parámetros de la isoterma de Langmuir de la zeolita MgX

Parámetros de Langmuir	H ₂ *	N ₂	CH ₄	CO	CO ₂ **	
$q_{\max,i}$ mol/kg	1.661	1.295	3.26	1.698	2.363	2.225
$K_{o,i}$ Pa ⁻¹	$2.53 \cdot 10^{-9}$	$1.81 \cdot 10^{-9}$	$3.67 \cdot 10^{-9}$	$2.38 \cdot 10^{-9}$	$6.29 \cdot 10^{-12}$	$1.55 \cdot 10^{-10}$
ΔH_{ads} J/mol	8236	16975	14012	18005	43563	27504

*Parámetros obtenidos del ajuste de las capacidades de adsorción obtenidas en el equipo manométrico

**Parámetros del primer y segundo término de la isoterma doble Langmuir de CO₂

La isoterma de Langmuir ajusta satisfactoriamente las capacidades de adsorción obtenidas durante los experimentos de curva de rotura. Cabe destacar que en comparación a la zeolita CaX, en la zeolita MgX las isotermas obtenidas en lecho fijo predicen capacidades de adsorción similares a las obtenidas en el equipo manométrico para N₂, CH₄ y CO. En el caso de CO₂ a 313 K se observa como la isoterma ajustada con

las curvas de rotura comienza a alejarse de la isoterma obtenida en el equipo manométrico a partir de $1.25 \cdot 10^5$ Pa de presión parcial de CO_2 en el alimento

Comparando los resultados de cada una de las zeolitas entre sí, tanto N_2 , CH_4 como CO presentan mayores capacidades de adsorción en la zeolita CaX. En cambio, ambas zeolitas presentan capacidades de adsorción similares para el CO_2 (Figura 5.57).

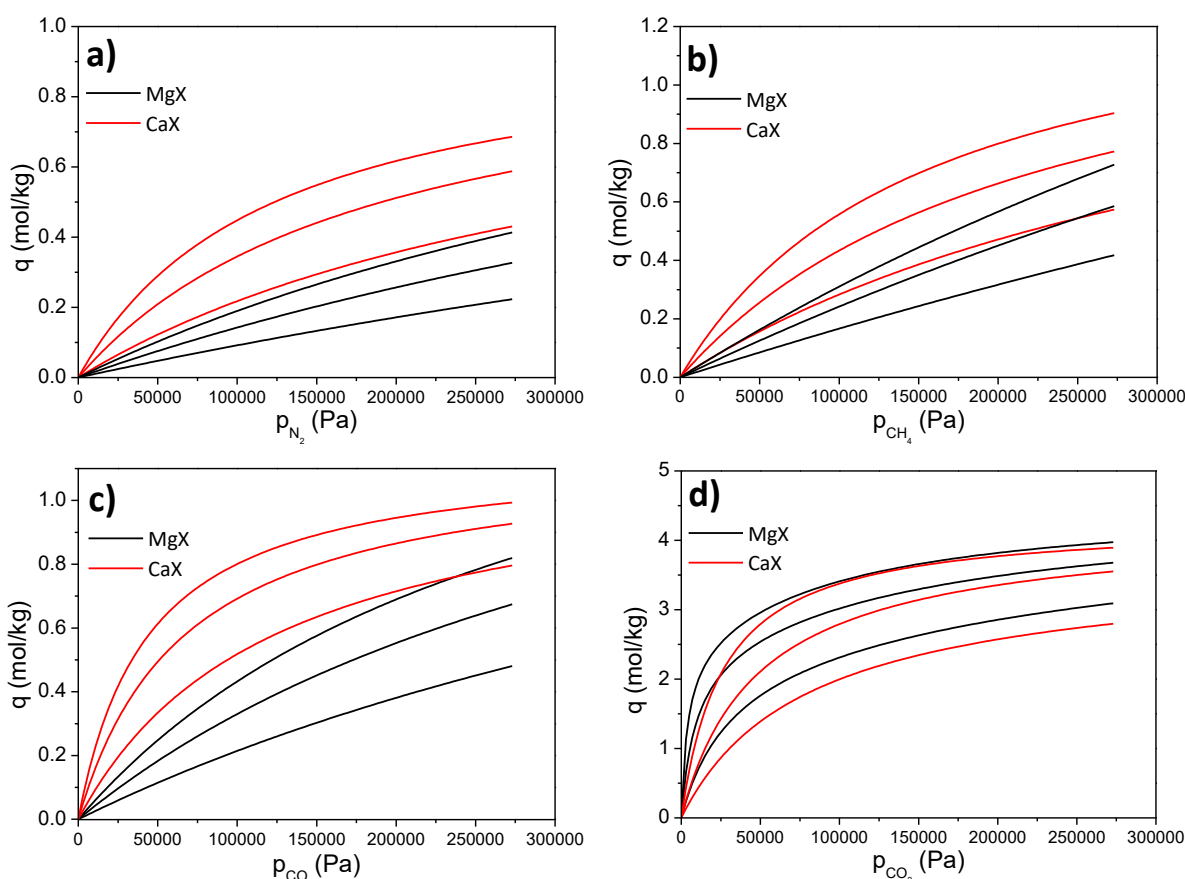


Figura 5.57. Comparación de las isothermas de adsorción de CaX y MgX obtenidas en curvas de rotura para a) N_2 , b) CH_4 , c) CO y d) CO_2 .

Cabe destacar la capacidad de adsorción de N_2 de la zeolita CaX. En bibliografía se encuentran diversos estudios de la adsorción de N_2 en zeolita X: McEwen et col. [100] obtuvieron una capacidad de 0.15 mol/kg de N_2 en zeolita 13X a 298 K y $1 \cdot 10^5$ Pa, Cavenati et al. [109] obtuvieron una capacidad de 0.27 mol/kg de N_2 en zeolita 13X a 298 K y $1 \cdot 10^5$ Pa. La zeolita MgX posee una capacidad de 0.20 mol/kg de N_2 a las condiciones de 298 K y $1 \cdot 10^5$ Pa mientras que a estas condiciones la zeolita CaX alcanza una capacidad de 0.50 mol/kg. La zeolita CaX presenta mayor capacidad de adsorción de N_2 mientras que la MgX presenta capacidades similares a la zeolita X sin

intercambiar. Por tanto, la zeolita CaX es mejor adsorbente que la zeolita 13X o MgX para la purificación de H_2 de mezclas de gases que contengan N_2 entre las impurezas.

La capacidad de adsorción de CO es superior en la zeolita CaX que en la zeolita MgX. Saha et al. [96] obtuvieron una capacidad de adsorción de CO en zeolita 13X de 0.50 mol/kg a 298 K y $1 \cdot 10^5$ Pa. A pesar que durante la adsorción de CO en CaX, no se alcanza la capacidad de equilibrio (a partir de 313 K), adsorbe más cantidad de CO (0.75 mol/kg) que la zeolita 13X. En la zeolita MgX se ha obtenido un valor prácticamente idéntico a la 13X de 0.50 mol/kg a 298K y $1 \cdot 10^5$ Pa.

De la Figura 5.58 a la Figura 5.61 se muestra la comparación entre las curvas de rotura simuladas y experimentales en los experimentos con zeolita MgX.

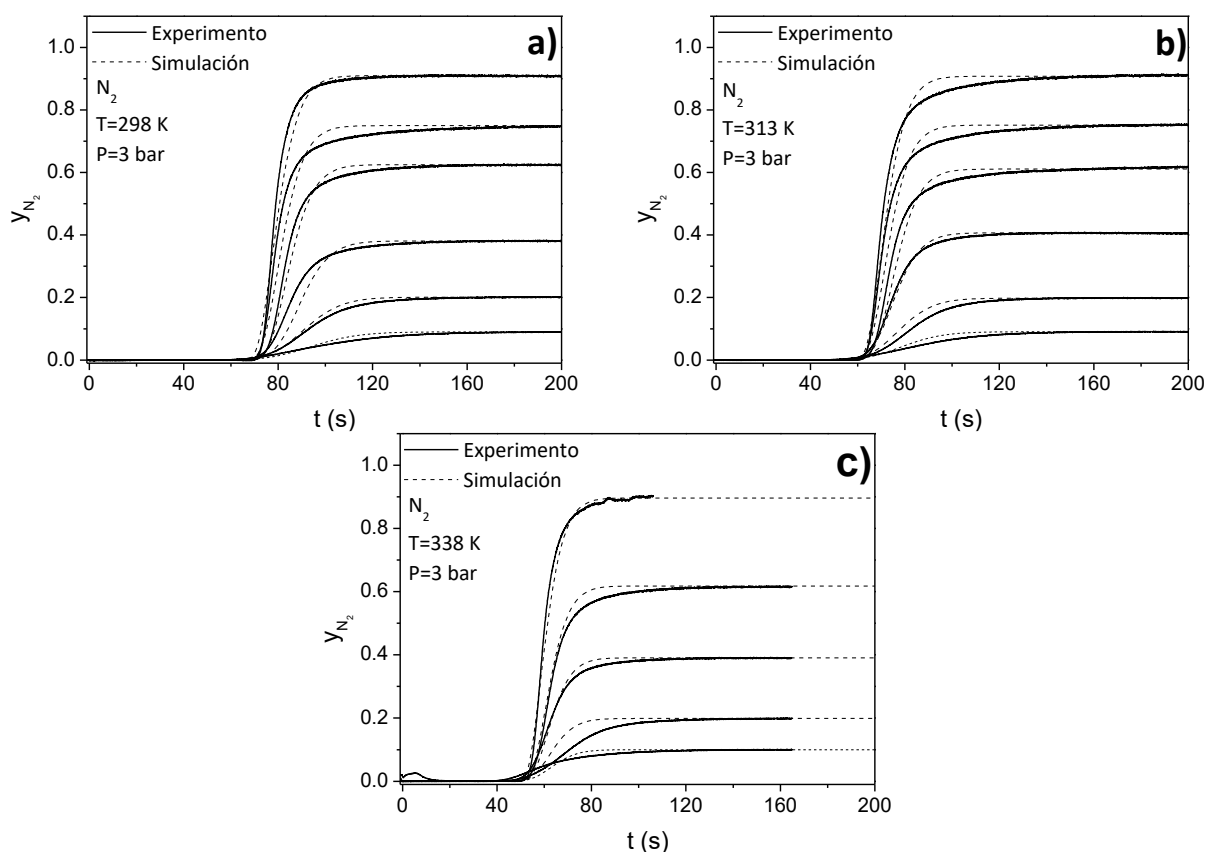


Figura 5.58. Comparación de las curvas de rotura experimentales (negro) y simulada (discontinua) de N_2 en zeolita MgX a a) 298 K, b) 313 K y c) 338 K.

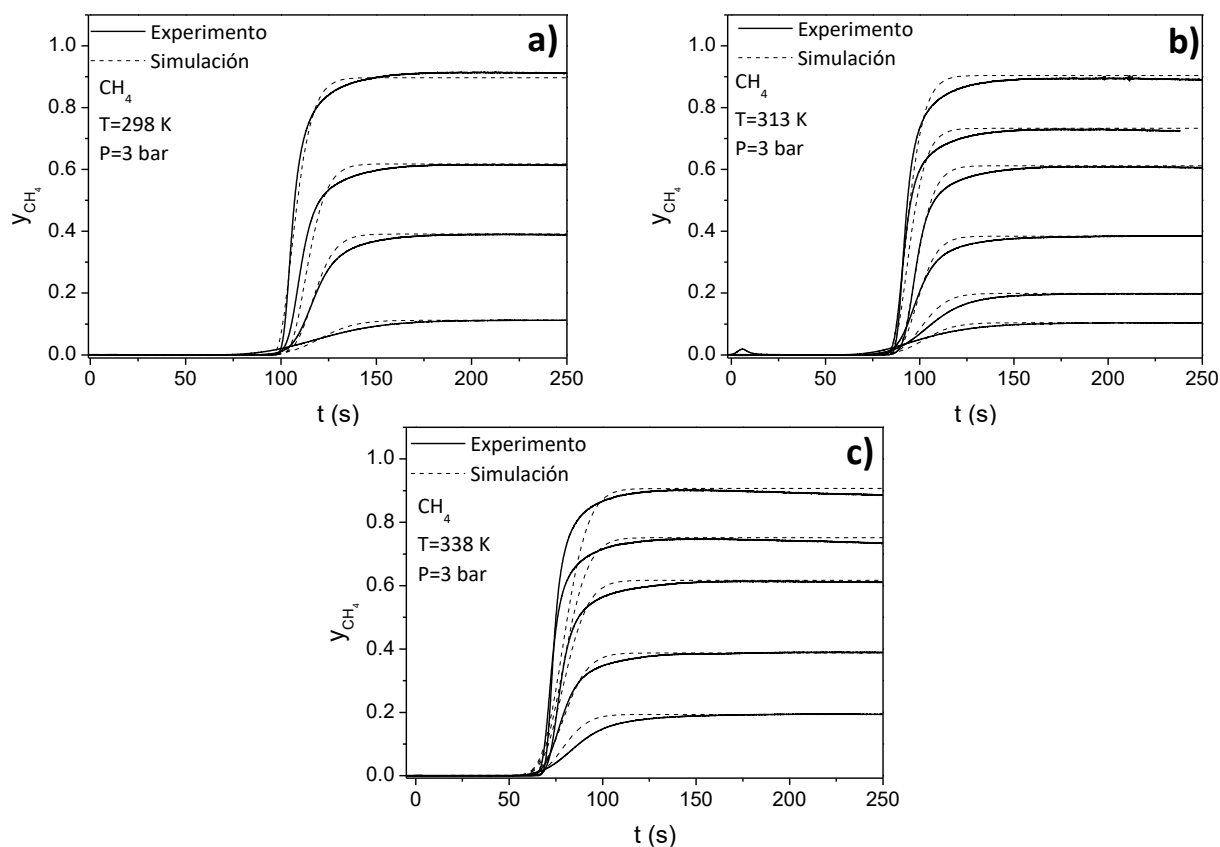


Figura 5.59. Comparación de las curvas de rotura experimentales (negro) y simulada (discontinua) de CH_4 en zeolita MgX a a) 298 K, b) 313 K y c) 338 K.

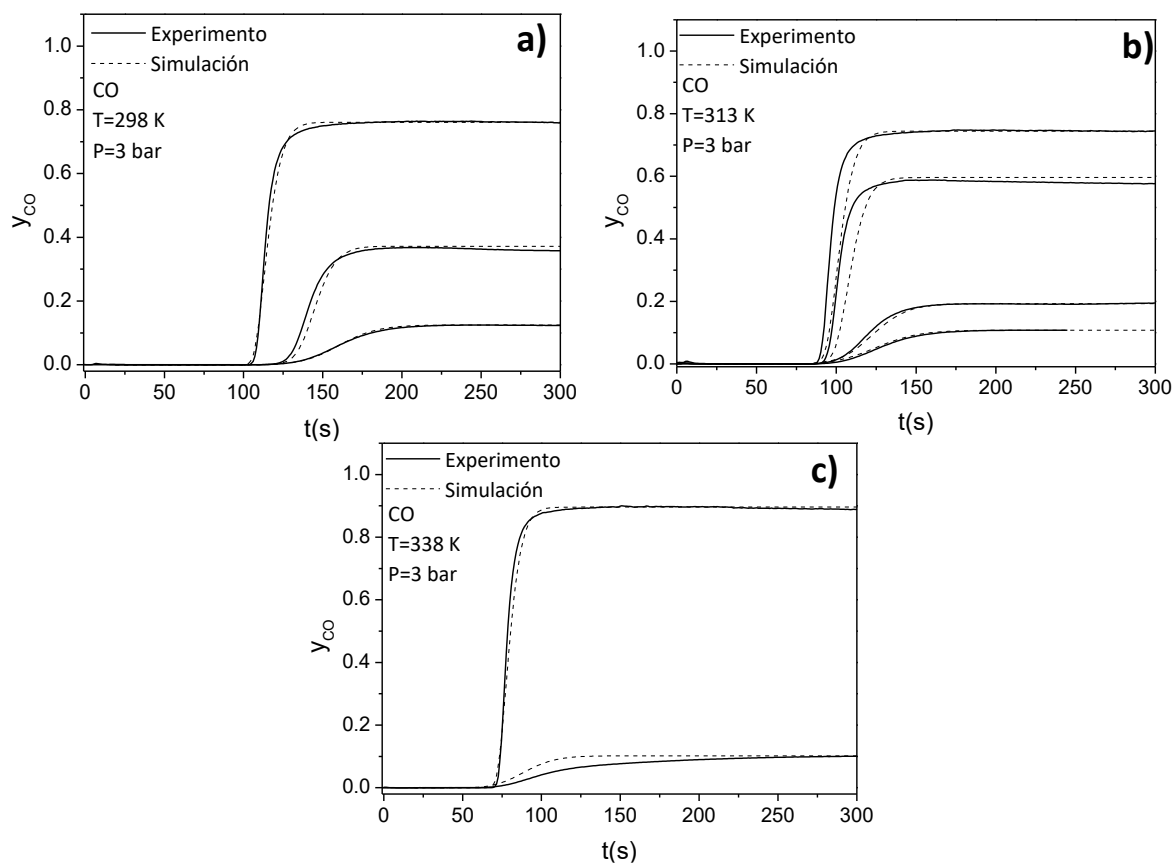


Figura 5.60. Comparación de las curvas de rotura experimentales (negro) y simulada (discontinua) de CO en zeolita MgX a a) 298 K, b) 313 K y c) 338 K.

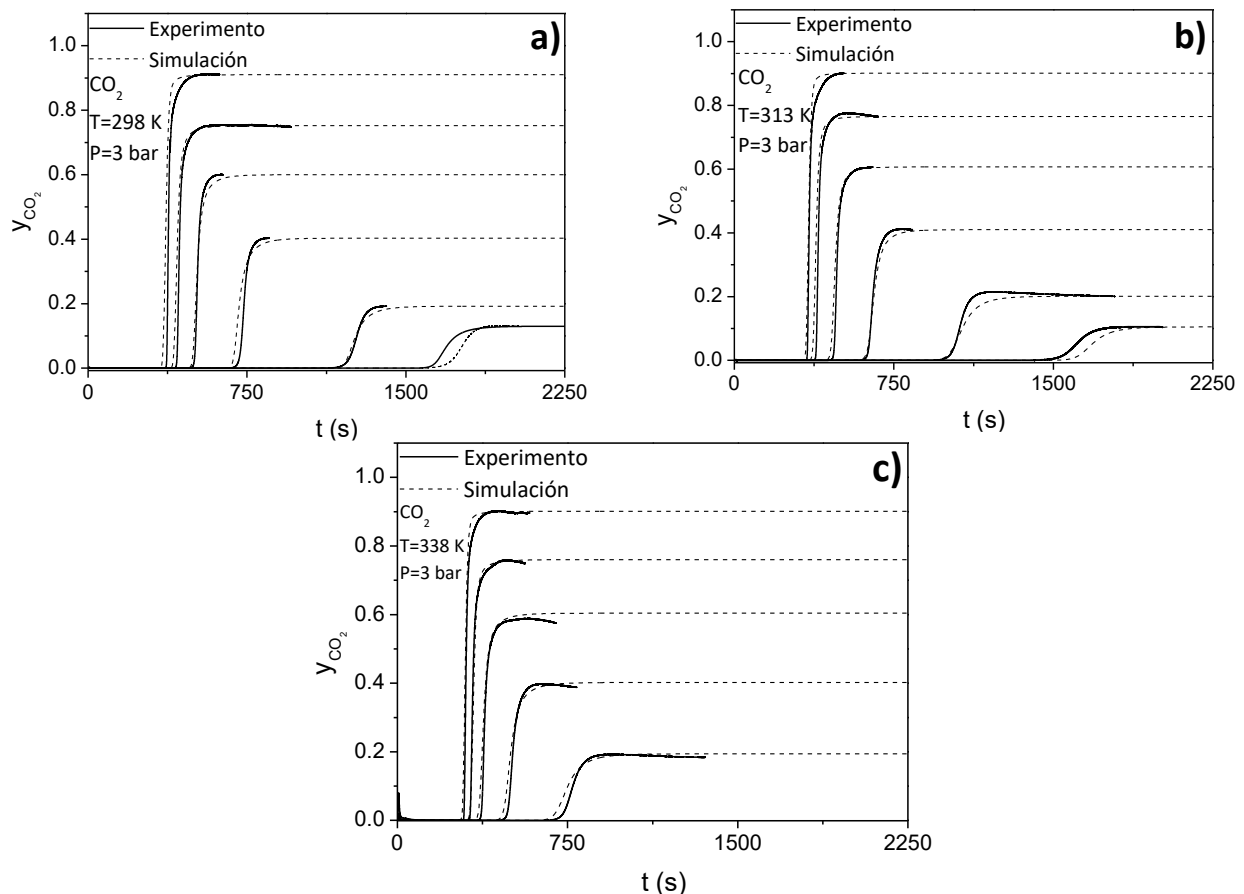


Figura 5.61. Comparación de las curvas de rotura experimentales (negro) y simulada (discontinua) de CO₂ en zeolita MgX a a) 298 K, b) 313 K y c) 338 K.

La cinética de adsorción se describe adecuadamente para N₂, CH₄ y CO en zeolita MgX con las constantes difusionales de la fase adsorbida obtenidas de los experimentos de pulsos de adsorción (Tabla 5.8). En el caso de CO₂, la constante de difusión de la fase adsorbida obtenida de los pulsos de adsorción a 338 K (0.0051 s^{-1}) reproduce la dispersión del frente de concentración obtenida experimentalmente. Pero en el caso de la adsorción de CO₂ a 313 K la constante difusional obtenida de los pulsos de adsorción (0.0013 s^{-1}) reproduce un frente de concentración más disperso al obtenido experimentalmente (Figura 5.62). Se ha ajustado la constante difusional en la fase adsorbida para la adsorción de CO₂ en zeolita MgX a 313 K y 298 K en 0.0047 y 0.0035 s^{-1} respectivamente. Se observa que el coeficiente de transferencia de materia de la fase adsorbida tiene mucha influencia en la predicción del frente de concentración de la curva. Esto es debido a que en los experimentos realizados para la adsorción de CO₂ la transferencia de materia está controlada por la difusión en los microporos de la zeolita.

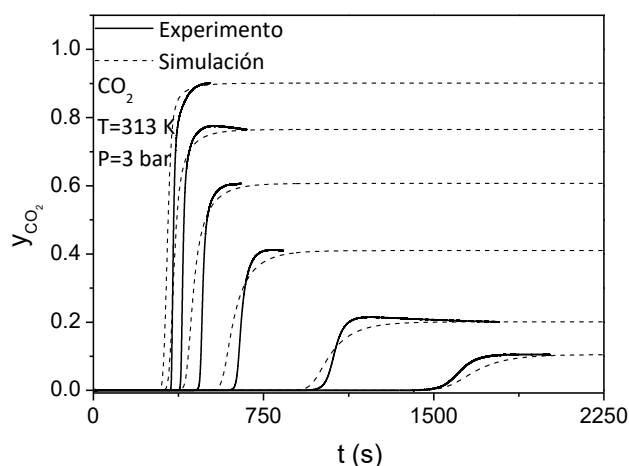


Figura 5.62. Comparación de las curvas de rotura experimentales (negro) y simulada (discontinua) de CO_2 en zeolita MgX a 313 K con D_c/r_c^2 obtenido de pulsos de adsorción.

Vuelve a ocurrir (como en el caso de la adsorción de CO_2 en zeolita CaX) que en los casos en los que las isothermas por curvas de rotura y equipo manométrico difieren, las constantes de difusión de la fase adsorbida no reproducen la cinética de adsorción durante la simulación de las curvas de rotura con el modelo matemático.

En la Figura 5.63 se muestran las curvas de temperatura durante la adsorción de CO_2 . De manera análoga a la zeolita CaX, durante los experimentos de adsorción en zeolita MgX únicamente se ha registrado variación en la temperatura del lecho durante la adsorción de CO_2 .

Debido a que es un sistema prácticamente idéntico al de la zeolita CaX (misma instalación y misma morfología del adsorbente), se han empleado los mismos coeficientes h_w y U obtenidos del ajuste de las curvas de temperatura de CaX. Se ha calculado el calor isostérico de adsorción empleando la Ecuación 2.28. Se observa que los mismos coeficientes predicen adecuadamente las curvas de temperatura en comparación con las experimentales, tanto la altura como anchura del pico.

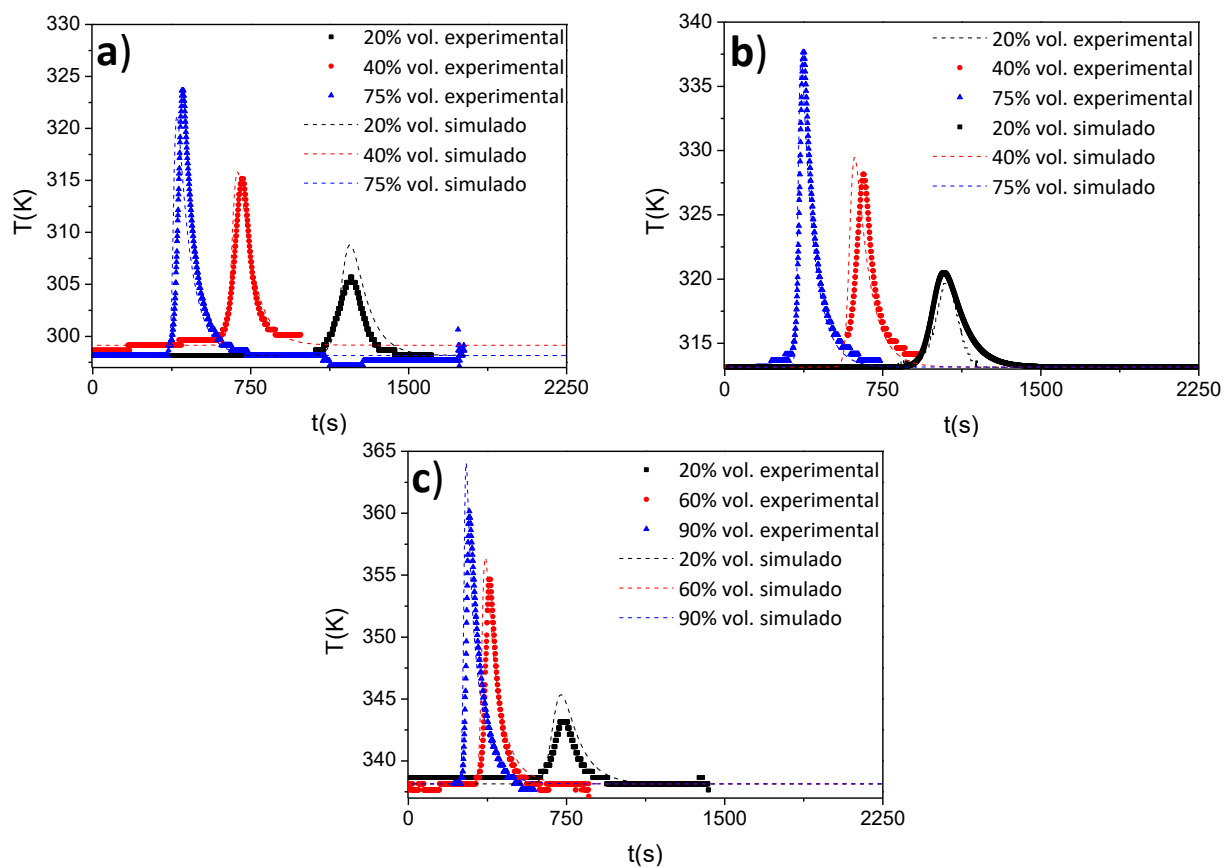


Figura 5.63. Comparación de curvas de temperatura de la adsorción de CO_2 en zeolita MgX a a) 298 K, b) 313 K y c) 338 K.

5.3.3 Curvas de rotura de mezcla multicomponente

En la literatura se pueden encontrar estudios sobre la separación y/o purificación de mezclas binarias y multicomponente de gases tipo SMR mediante procesos de PSA con carbón activado [102, 110] o con un lecho fijo con diferentes capas de adsorbente, empleando una primera capa de carbón activado y una segunda de zeolita (normalmente 5A) [91, 111, 112, 113]. Con adsorbente de zeolita 13X se pueden encontrar estudios de la separación de mezclas binarias con el objetivo de capturar el CO₂ [114-117]

En este apartado se muestran los resultados obtenidos de experimentos de curva de rotura de una mezcla multicomponente con el objetivo de reproducir los resultados con el modelo matemático. Se ha empleado como sólido adsorbente carbón activado BPL, CaX y MgX. La composición de la mezcla multicomponente empleada (Tabla 3.1) es típica de un gas de síntesis proveniente de un proceso SMR (H₂/CO₂/CH₄/CO 75.9:17.1:4.0:3.0 % vol.) [85]. Se han realizado curvas de rotura multicomponente a 338, 313 y 298 K, a una presión de 2 barg (2.95·10⁵ Pa) y a un caudal de alimento de 1.5 ml/s.

Resolviendo el modelo matemático se han obtenido predicciones de curvas de rotura multicomponente. Se ha utilizado el modelo de la isoterma de Langmuir Extendido para el cálculo de la cantidad adsorbida de cada gas de la mezcla para lo que se han empleado los parámetros de la isoterma de Langmuir del compuesto. Las constantes de difusión en la fase adsorbida utilizadas han sido las mismas que las utilizadas para simular las curvas de rotura de compuestos puros. Al trabajar con la misma instalación y a las mismas condiciones de operación (presión, temperatura y caudal total de alimento) se han empleado los mismos parámetros para el cálculo del volumen muerto con la Ecuación 4.33. No se ha observado variación de temperatura en el lecho durante la adsorción en los experimentos, por lo que el valor de los parámetros de transmisión de calor se ha fijado a valores muy altos para simular un experimento isoterma.

En la Figura 5.64 se muestran las curvas de rotura multicomponente en carbón activado BPL a diferentes temperaturas. Al principio del experimento se obtiene H₂

puro a la salida del lecho, ya que están quedando retenidas las impurezas en el adsorbente. La primera impureza que aparece es el CO, que es el compuesto que presenta la menor capacidad de adsorción de acuerdo a la isoterma de adsorción de compuesto puro. A continuación, aparece el CH₄ y por último el CO₂, que es el compuesto que más se adsorbe. Se observa que a mayor temperatura las impurezas rompen el lecho en un tiempo más corto en todos los casos.

Las simulaciones predicen curvas de rotura muy parecidas a las experimentales tanto en tiempo de rotura como en dispersión del frente de concentración. Respecto al tiempo de rotura del CO₂ parece que hay una desviación en la predicción de la capacidad por parte del modelo a 338 K que se va corrigiendo a medida que baja la temperatura, coincidiendo el tiempo de rotura a 298 K. En los casos de adsorción multicomponente existen múltiples efectos e interacciones adsorbato-adsorbente y adsorbato-adsorbato por lo que es difícil atribuir exclusivamente el motivo de la desviación en la predicción por parte del modelo.

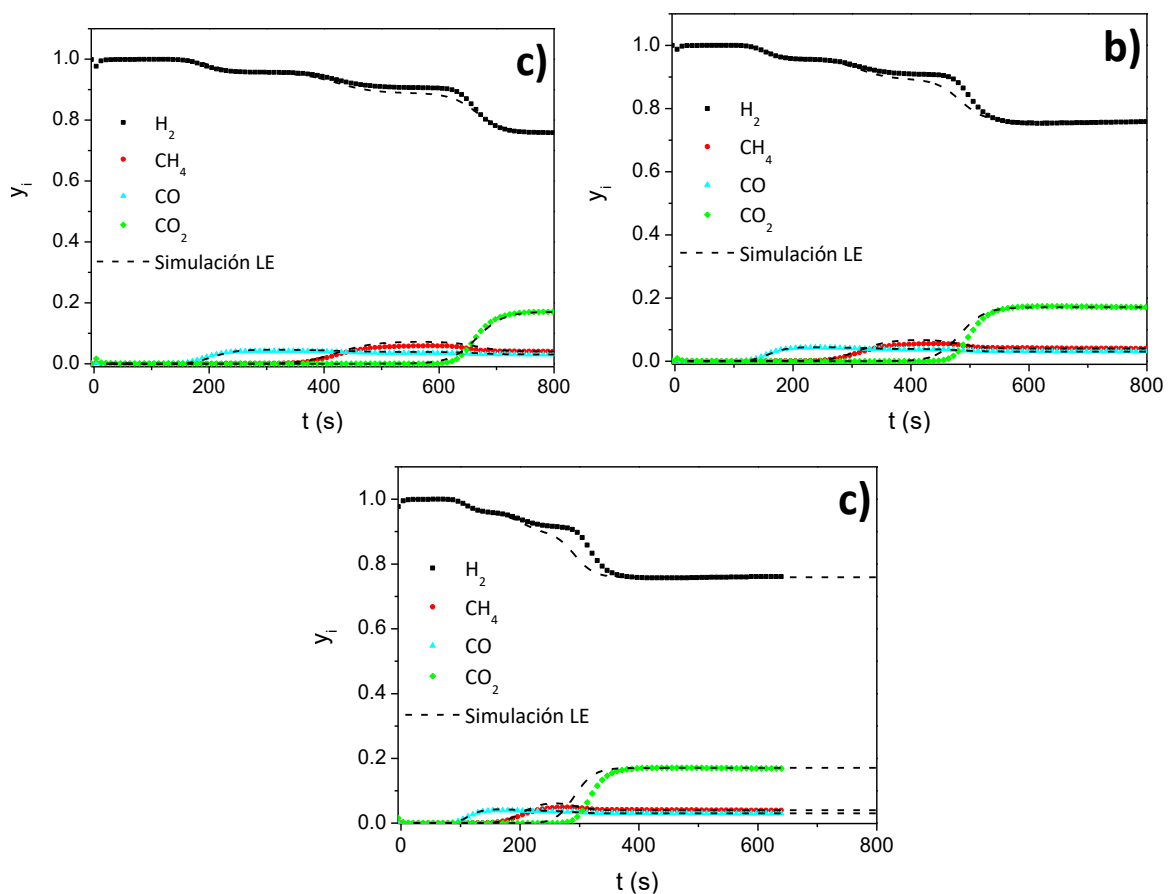


Figura 5.64. Curva de rotura multicomponente en carbón activado BPL a a) 298 K, b) 313 K y c) 338 K.

En la Figura 5.65 se muestra las curvas de rotura multicomponente en zeolita CaX. El orden de elución de los adsorbatos obtenido durante los experimentos se corresponde con el orden de afinidad obtenido durante los pulsos de adsorción donde se observa que el CH_4 rompe a la salida del lecho el primero, seguido del CO y por último el CO_2 . La separación entre los frentes de CO y CH_4 respecto del frente de CO_2 llega a alcanzar los 1000 s en el experimento a 298 K. En el caso del carbón activado BPL no hay tanta separación entre los frentes de concentración. Esto es debido a la alta selectividad que presenta la zeolita CaX por el CO_2 respecto al CO y al CH_4 .

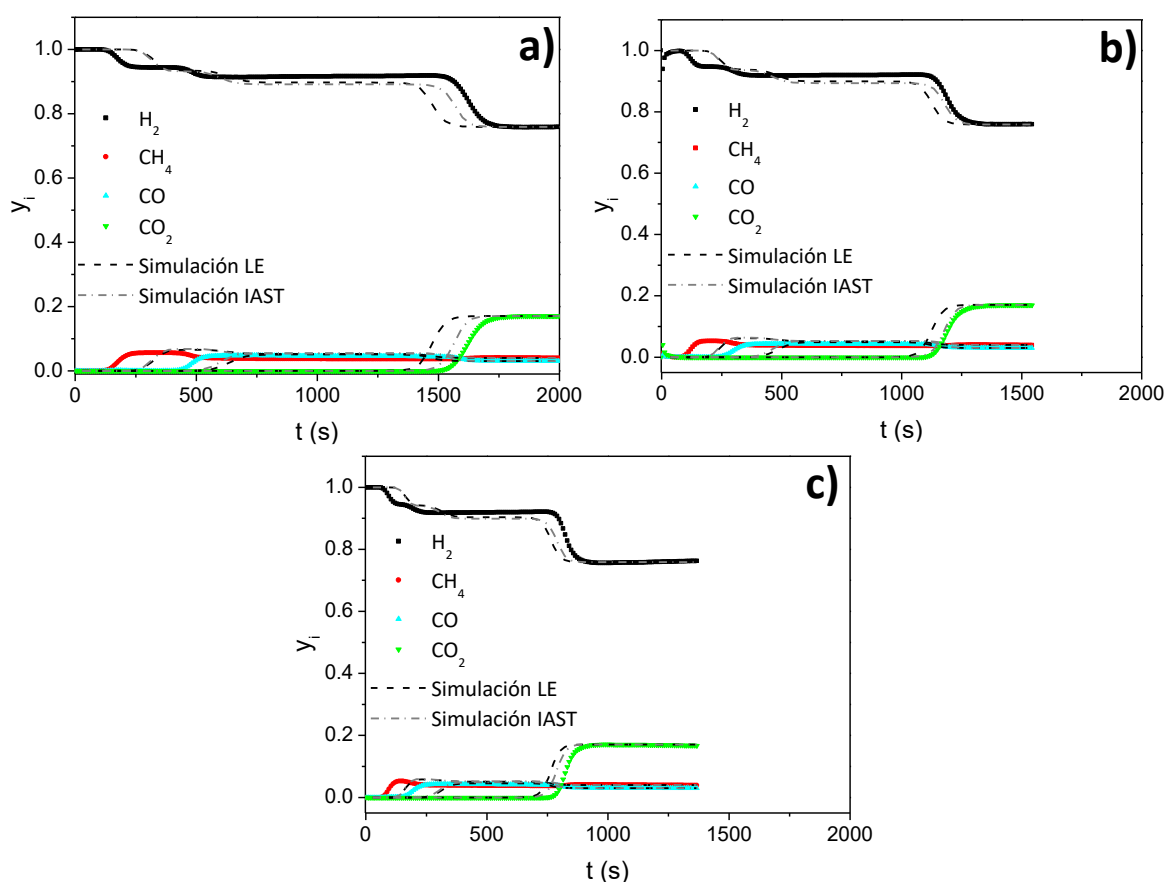


Figura 5.65. Curvas de rotura multicomponente en zeolita CaX. Simulación con modelo de Langmuir Extendido (LE) e IAST a a) 298 K, b) 313 K y c) 338 K.

Se ha realizado la simulación de las curvas de rotura multicomponente con el modelo matemático empleando dos modelos de isoterma diferentes: el modelo Langmuir Extendido y el modelo IAST. En ambos casos el orden de obtención de las impurezas predicho con el modelo se corresponde con el experimental, pero el modelo no predice el tiempo de rotura adecuadamente. El modelo IAST predice una desviación respecto al tiempo de rotura del CO_2 menor que el modelo de Langmuir Extendido. La predicción del tiempo de rotura del CO y CH_4 se encuentra igual de alejada de la

experimental empleando cualquiera de los dos modelos de isoterma multicomponente.

La desviación entre los resultados experimentales y simulados se debe a que la isoterma multicomponente no predice adecuadamente el equilibrio de adsorción que se alcanza durante la curva de rotura. El CH₄ y el CO rompen experimentalmente mucho antes, mientras el CO₂ rompe experimentalmente más tarde de lo que predicen los modelos de las isothermas. Los dos modelos predicen un comportamiento ideal de la corriente gaseosa en la que no existen interacciones adsorbato-adsorbato. Esta causa puede ser la que provoca la desviación entre el experimento y la simulación.

En la Sección 2.3.2.1 se ha expuesto una modificación de la isoterma de Langmuir Extendido (Ecuación 2.18) encontrada en bibliografía. El modelo incluye el parámetro η con el que se busca incluir el efecto de las interacciones adsorbato-adsorbente en mezclas multicomponente. Se ha empleado el método de Nelder y Mead para ajustar las curvas de rotura y obtener el valor de los parámetros η para cada adsorbato a cada temperatura estudiada. Finalmente se han obtenido valores medios de η de cada compuesto con los que se han simulado las curvas de rotura multicomponente. Se ha calculado el valor del coeficiente de correlación r^2 para conocer la calidad del ajuste. En la Figura 5.66 se muestra la comparación de las curvas experimentales con las simuladas en zeolita CaX con la ecuación de Langmuir Extendido que incluye los factores η .

El valor de los parámetros η obtenido del ajuste son 1, 0.35, 0.54 y 1.13 para H₂, CH₄, CO y CO₂ respectivamente. En el caso del H₂ se ha fijado un η de 1 ya que la curva de concentración de H₂ se calcula por diferencia de los demás compuestos. El valor de η para CO₂ obtenido indica que el modelo de la isoterma multicomponente predice una capacidad inferior respecto al resultado experimental. Para CH₄ y CO el parámetro η obtenido es muy inferior a la unidad, lo que indica que durante la adsorción de la mezcla multicomponente la cantidad adsorbida es inferior a la predicha con el modelo de la isoterma de Langmuir Extendido sin los parámetros η . Esto puede deberse a que la adsorción del CO₂ en la zeolita es muy energética y por tanto desplaza a los demás adsorbatos de los centros de adsorción.

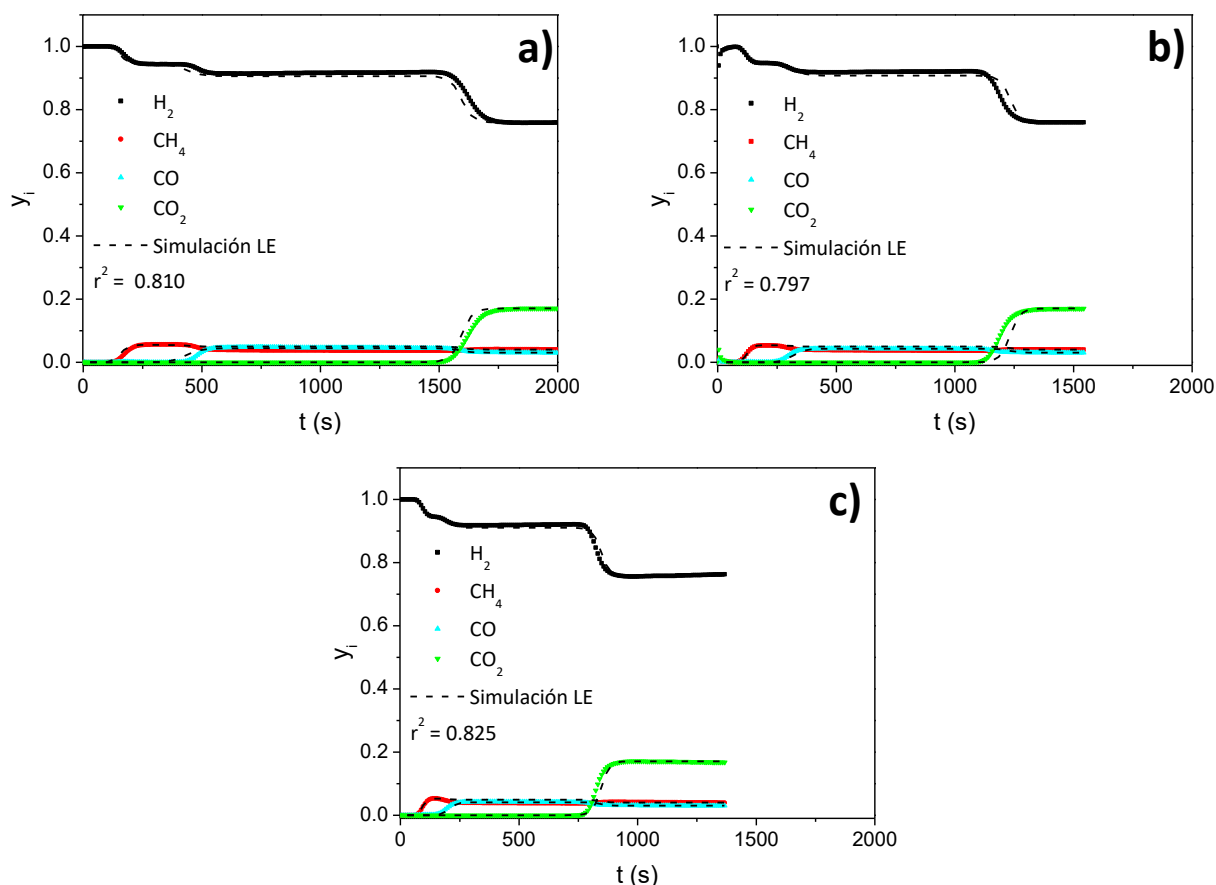


Figura 5.66. Curva de rotura multicomponente en zeolita CaX a a) 298 K, b) 313 K y c) 338 K.

En procesos PSA de purificación de H_2 , donde la mezcla alimento contiene CO_2 entre las impurezas, suelen utilizarse lechos de adsorción constituidos por capas de diferentes adsorbentes. El adsorbente de zeolita está precedido de una capa de adsorbente de carbón activado en donde queda retenido el CO_2 . Como se ha podido comprobar, la adsorción de CO_2 en zeolita CaX limita la capacidad de adsorción de CH_4 y CO en los experimentos realizados.

Los experimentos de curva de rotura multicomponente en zeolita MgX se muestran en la Figura 5.67. Se ha obtenido el mismo orden de aparición de las impurezas que en el caso de la zeolita CaX. En la zeolita MgX no existe tanta separación entre el tiempo de rotura de CH_4 y CO en comparación con la zeolita CaX. A 338 y 313 K la separación entre los frentes de concentración de ambos adsorbatos es muy pequeña. El CO_2 también rompe antes a cada temperatura comparado con la CaX. La zeolita MgX tiene capacidades de adsorción inferiores de CH_4 y CO lo que explica el menor tiempo de adsorción respecto a la zeolita CaX. En cambio, la capacidad de

adsorción de ambas zeolitas para el CO_2 es similar, por lo que el tiempo de rotura de CO_2 no debería diferenciarse tanto como se ha obtenido experimentalmente.

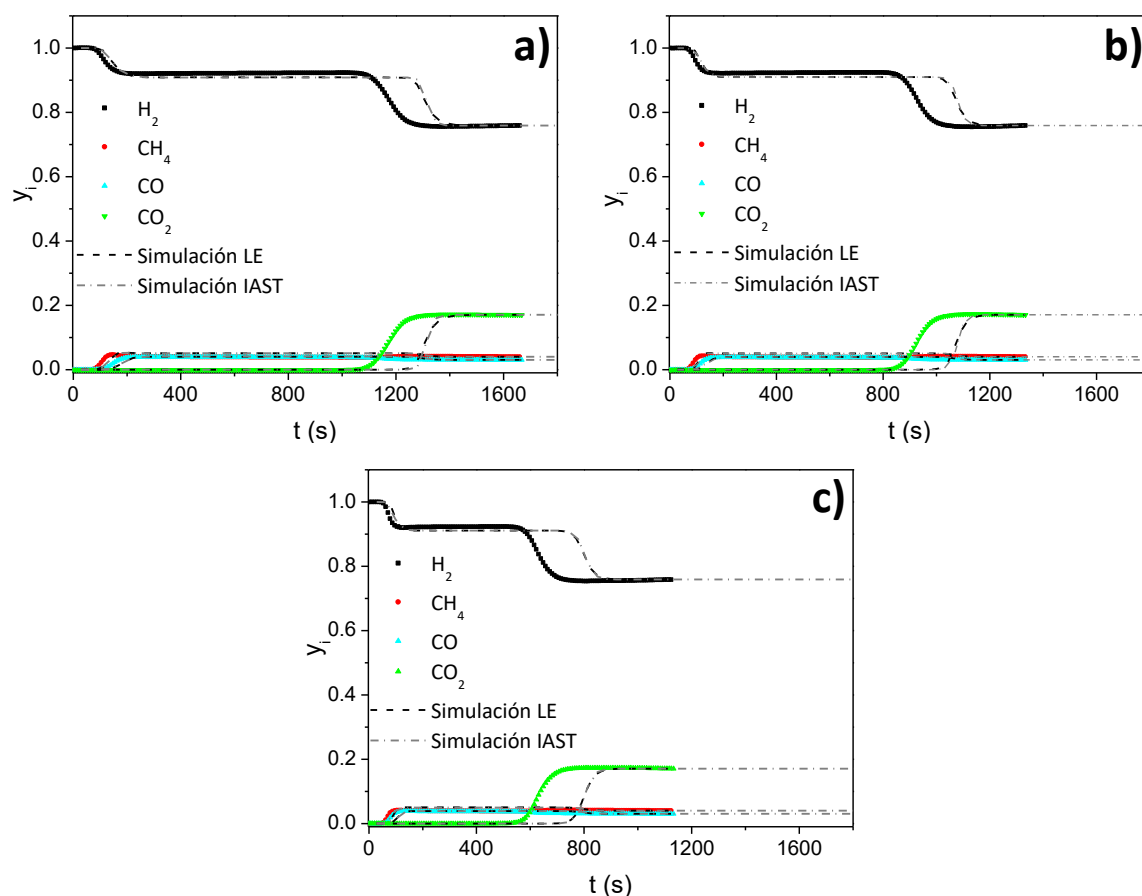


Figura 5.67. Curvas de rotura multicomponente en zeolita MgX. Simulación con modelo de Langmuir Extendido (LE) e IAST a a) 298 K, b) 313 K y c) 338 K.

La simulación de las curvas de rotura con el modelo matemático ha dado lugar a tiempos de rotura más elevados para todos los adsorbentes, por lo que se está sobreestimando la capacidad de adsorción. En el caso de CO_2 el efecto en la adsorción multicomponente es inverso al caso de la zeolita CaX. Se ha procedido con el mismo método que con las curvas multicomponente de CaX y se han ajustado los parámetros η de la isoterma de Langmuir Extendido para cada adsorbato. En la Figura 5.68 se muestra la comparación entre las curvas experimentales y simuladas de la adsorción multicomponente en zeolita MgX empleando la Ecuación 2.18. El valor del parámetro η ha sido 1, 0.536, 0.472 y 0.602 para H_2 , CO, CH_4 y CO_2 respectivamente. El valor de los parámetros η es muy bajo, lo que indica que se está adsorbiendo menos cantidad de impurezas que lo obtenido durante las curvas de rotura, incluso para el CO_2

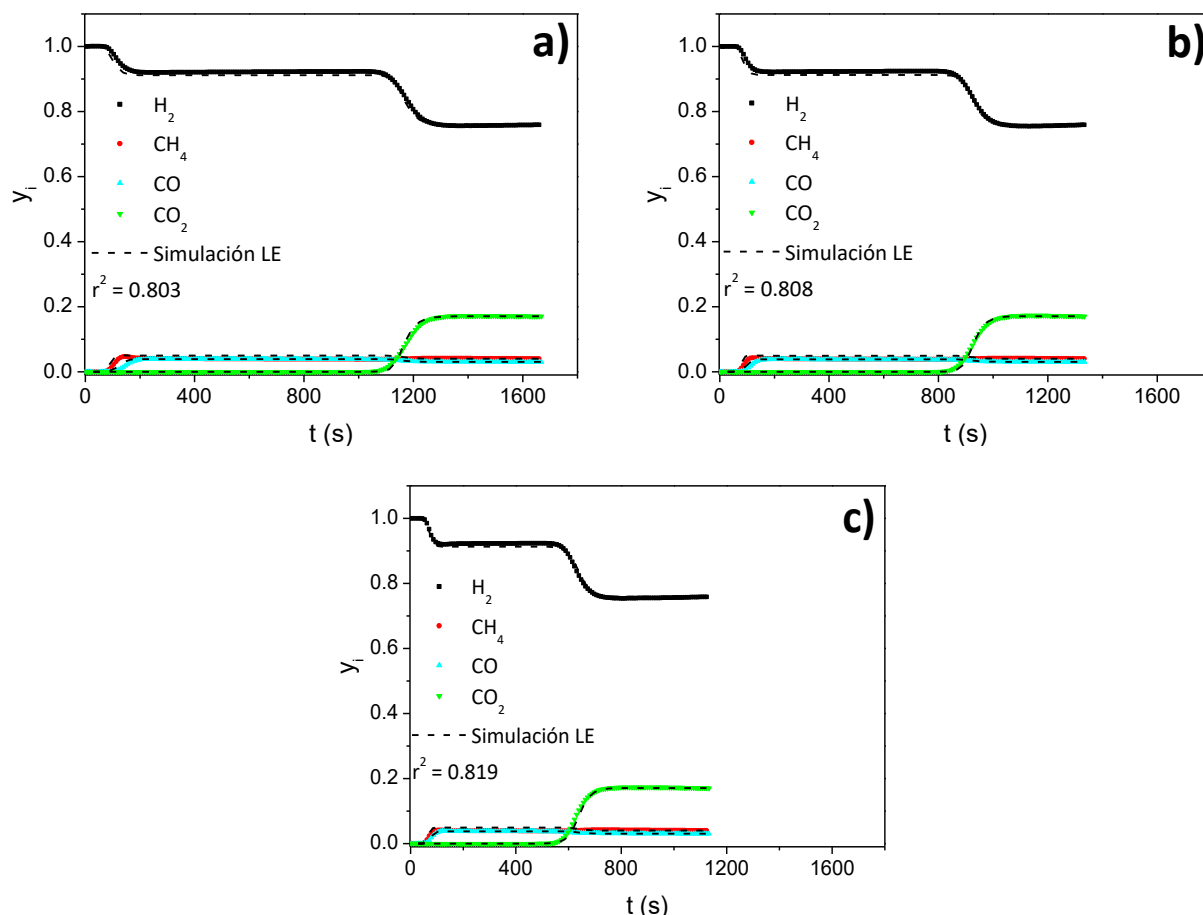


Figura 5.68. Curva de rotura multicomponente en zeolita MgX a a)338 K, b) 313 K y c) 298 K.

En el caso de la zeolita CaX el parámetro η de CO₂ es próximo a la unidad. Esto permite pensar que durante la adsorción multicomponente puede existir competitividad entre adsorbatos, donde el CO₂ se adsorbe más energéticamente en comparación con el CO y CH₄ debido a su elevado momento dipolar y cuadrupolar. En el caso de la zeolita MgX no se explica la diferencia de capacidad de adsorción entre los experimentos de curva de rotura de compuesto puro y multicomponente respecto al CO₂. La regeneración del adsorbente entre experimentos se ha realizado a 623 K con una corriente de He a presión atmosférica, aun así, parece que el adsorbente ha experimentado una disminución de la capacidad de adsorción.

Los resultados del estudio de la isoterma BET de N₂ obtenidos para la zeolita MgX, la microporosidad y superficie de BET obtenidas es de 0.093 cm³/g y 246 m²/g, muy inferiores a los que presenta la zeolita 13X de partida (0.271 cm³/g y 562 m²/g) y la CaX (0.199 cm³/g y 540 m²/g). Es posible que la zeolita MgX sea susceptible a la desactivación debido al tratamiento realizado para el intercambio iónico.

5.4 Experimentos y simulación de ciclos PSA

Se han realizado diferentes experimentos de ciclos PSA en la instalación descrita en la Sección 3.3.4 en los que se ha evaluado el rendimiento del ciclo. Se ha evaluado la composición de las corrientes del producto pesado (extracto) y producto ligero (refinado), con lo que se ha obtenido la recuperación, pureza y productividad de H_2 del ciclo PSA.

Se ha trabajado con tres adsorbentes diferentes: carbón activado BPL, zeolita CaX y el MOF UTSA-16. El carbón activado BPL y la zeolita CaX se han elegido para los experimentos de ciclos PSA debido a sus propiedades adsorbentes respecto a la mezcla de gases empleada. No se ha empleado la zeolita MgX ya que comparada con la CaX tiene una capacidad de adsorción menor de CH_4 y CO .

Industrialmente, en la recuperación de H_2 mediante ciclos PSA de una corriente gaseosa procedente de un proceso SMR, el adsorbente de zeolita se encuentra precedido por una capa de adsorbente de carbón activado encargado de retirar el CO_2 de la mezcla [73, 91, 113, 117]. Esto es debido a que el CO_2 que se adsorbe en la zeolita desplaza las demás impurezas, reduciendo la capacidad adsorbente del lecho para producir H_2 purificado. Esto se ha podido comprobar en los experimentos de curva de rotura multicomponente en zeolita CaX. En la literatura se pueden encontrar estudios con un lecho de zeolita para la separación de una mezcla CO_2/N_2 mediante ciclos PSA con un lecho de zeolita 13X [116] o la separación de mezclas H_2/CO_2 con un lecho de zeolita 5A [117] pero no de la mezcla multicomponente que aquí se trata.

El adsorbente UTSA-16 se ha incluido en los estudios PSA por varios motivos: es un sólido de diferente naturaleza a un carbón activado o una zeolita, por lo que su inclusión amplía el estudio a más tipos de adsorbentes. El adsorbente MOF UTSA-16 se ha propuesto como un adsorbente prometedor para la separación de mezclas de CO_2/CH_4 y CO_2/N_2 [68], pero no existe información publicada respecto a su uso en procesos de PSA. Con los experimentos PSA se ha evaluado su rendimiento en un proceso cíclico de adsorción-desorción y se ha comprobado la resistencia mecánica de las partículas aglomeradas en el laboratorio. Además, se ha utilizado el modelo matemático para predecir los resultados experimentales obtenidos.

La mezcla de gases utilizada ha sido la misma que en los experimentos de curva de rotura multicomponente ($\text{H}_2/\text{CO}_2/\text{CH}_4/\text{CO}$ 75.9:17.1:4.0:3.0 % vol.). Para la selección de las variables de operación se ha buscado en la literatura las condiciones típicas de presión de la etapa de adsorción y la temperatura del ciclo. Se ha encontrado que los procesos de purificación de H_2 con ciclos PSA procedente de corrientes de un SMR, la etapa de adsorción suele llevarse a cabo a una presión de entre 8-28 bar y una temperatura entre 299 y 311 K [43]. En base a esto, se ha trabajado a una temperatura de 303 K en todos los experimentos de PSA. La presión de la etapa de adsorción se ha estudiado en un intervalo de presiones entre 7.7 y 13 bar. En experimentos de PSA se han modificado como variables de operación, además de la presión, el tiempo de ciclo y la masa de adsorbente. En todos los casos la desorción se ha realizado a la presión del laboratorio (atmosférica). En cada experimento se ha llegado al estado estacionario del ciclo llevándose a cabo durante mínimo 15h en lo que se ha comprobado la reproducibilidad de las distintas variables registradas durante los experimentos.

Las etapas que conforman el ciclo durante los experimentos han sido en todos los casos cinco: adsorción, despresurización, purga, presurización y acondicionamiento. Las etapas han sido detalladas en la Sección 3.4.4. Las etapas de purga y presurización se han llevado a cabo con H_2 procedente de una botella (pureza 99.999%) con el objetivo de reproducir las condiciones del proceso típicas de estas etapas del ciclo PSA de purificación de H_2 . En los experimentos se ha fijado un caudal volumétrico constante con los MFM (a condiciones de presión y temperatura de laboratorio) tanto de hidrógeno (Q_{H_2}), como de mezcla de gases (Q_{alim}), aunque se ha medido físicamente en todos los experimentos para emplear el valor real en los cálculos de balance de materia y en las simulaciones. En la Figura 5.69 se muestran las etapas del ciclo PSA, así como el sentido de las corrientes en cada etapa y la nomenclatura empleada para describir el caudal de cada corriente y el tiempo de cada etapa.

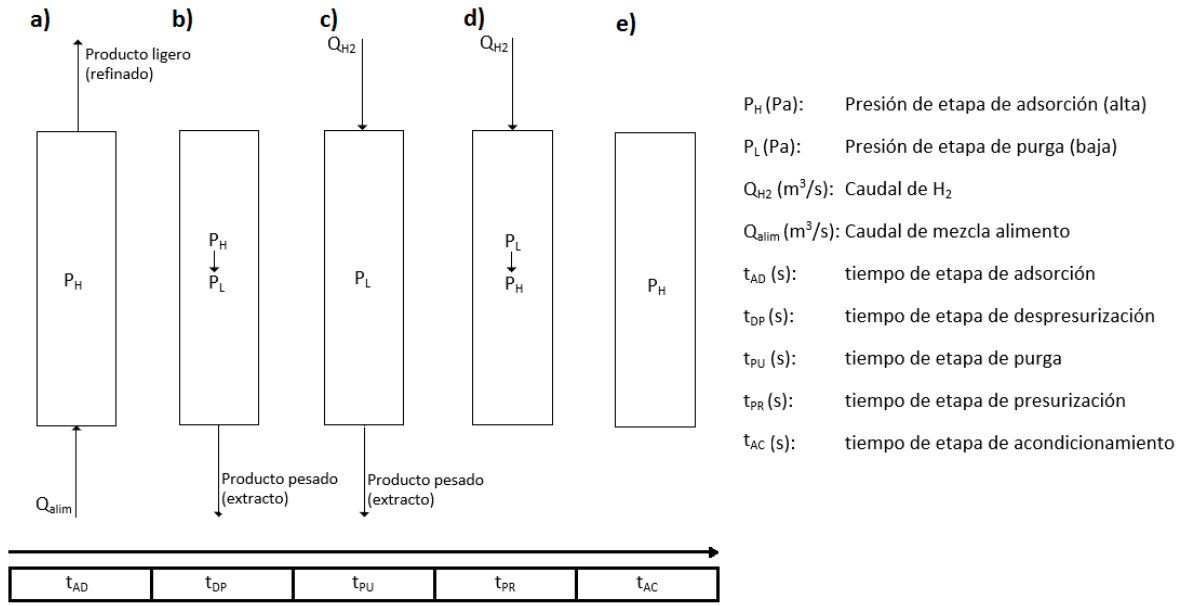


Figura 5.69. Diagrama de las etapas de un ciclo PSA experimental y nomenclatura de variables de operación.

Se ha realizado el cálculo de balance de materia del ciclo de cada experimento para obtener la recuperación y productividad de H₂ del ciclo (se ha obtenido la media de los resultados calculados de entre 5 y 7 ciclos). La recuperación se calcula como los moles de H₂ producidos netos respecto a los moles de H₂ alimentados por ciclo. Se emplea la Ecuación 5.3:

$$Recuperación(\%) = \frac{mol_{H_2,alim} - mol_{H_2,extr}}{mol_{H_2,alim}} \cdot 100 \quad [5.3]$$

La variable $mol_{H_2,alim}$ es el número de moles de H₂ introducidos durante la etapa de adsorción y $mol_{H_2,extr}$ es el número de moles de H₂ contenidos en la corriente de extracto. Los moles introducidos durante la etapa de adsorción se calculan mediante la Ecuación 5.4:

$$mol_{H_2,alim} = \frac{P_{lab} Q_{alim}}{RT_{lab}} y_{H_2,alim} t_{ADS} \quad [5.4]$$

Donde $y_{H_2,alim}$ es la fracción molar de H₂ de la mezcla de gases de alimento, P_{lab} y T_{lab} son la presión y temperatura del laboratorio y Q_{alim} el caudal volumétrico de alimento medido en condiciones de P_{lab} y T_{lab} .

La variable $mol_{H_2,extr}$ se ha calculado por la siguiente ecuación:

$$mol_{H_2,extr} = mol_{tot,extr} - \frac{P_{lab}Q_{alim}}{RT_{lab}}(y_{CO_2,alim} + y_{CO,alim} + y_{CH_4,alim})t_{ADS} \quad [5.5]$$

Donde la variable $mol_{tot,extr}$ es el número de moles total de la corriente de extracto y se calcula de manera gráfica integrando la curva de caudal molar total durante las etapas de despresurización y purga. La Ecuación 5.5 se formula a partir de la suposición de que los moles alimentados de CO y CH₄ se han de obtener en la corriente de extracto, basándose en que se obtiene H₂ puro durante la etapa de adsorción (comprobado con el espectrómetro de masas. Esto se cumple en el estado estacionario del ciclo al no haber acumulación ni reacción química y, por tanto, la entrada de materia ha de ser igual a la salida en cada ciclo.

La productividad se calcula con la Ecuación 5.6:

$$Productividad(\%) = \frac{mol_{H_2,alim} - mol_{H_2,extr}}{kg_{ads}t_{ciclo}} \cdot 100 \quad [5.6]$$

La variable kg_{ads} es la masa de adsorbente empleado. El tiempo total de ciclo (t_{ciclo}) corresponde a la suma de los tiempos de cada etapa, aunque no se incluye la etapa de acondicionamiento. No se tiene en cuenta el tiempo de la etapa de acondicionamiento en el cálculo del rendimiento del ciclo ya que no es una etapa propia del ciclo PSA, si no que se realiza por la necesidad de la instalación.

5.4.1 Volumen muerto de la instalación PSA

Para las simulaciones se requiere determinar el volumen muerto de la instalación experimental. En bibliografía se pueden encontrar estudios de experimentos PSA a escala de laboratorio en donde no se incluye el efecto del volumen muerto de la instalación. Esto es debido a que se los autores consideran el volumen de lecho mucho mayor que el volumen muerto del sistema ($4.8 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$ [116], $1.5 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$ [119] o $2.4 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$ [120]) y por tanto no tiene influencia en el cálculo de rendimiento del ciclo. En comparación, en este caso se ha trabajado con dos lechos diferentes: un lecho pequeño (radio interno 0.005 m y longitud 0.22 m) con un volumen de lecho de $0.017 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$, y un lecho grande (radio interno 0.097 m y

longitud 0.26 m) con un volumen de $0.077 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$. El volumen del sistema que corresponde al adsorbato empleado es relativamente pequeño en comparación con el volumen total del sistema y por tanto el volumen muerto es un parámetro que es necesario contemplar para las simulaciones con el modelo matemático.

En los experimentos de ciclo PSA la corriente gaseosa en unas etapas tiene un sentido ascendente y en otras descendente, por tanto, el volumen muerto que recorre el gas no es siempre el mismo. En función de la etapa en la que se encuentre el proceso, el gas está circulando por diferentes circuitos. En cambio, el modelo matemático simula un volumen muerto como un lecho de la misma porosidad y radio que el lecho de adsorción, pero en donde no se produce adsorción. En el modelo se indica que no existe adsorción en esa zona al multiplicar las isothermas de adsorción por cero (Figura 5.70).

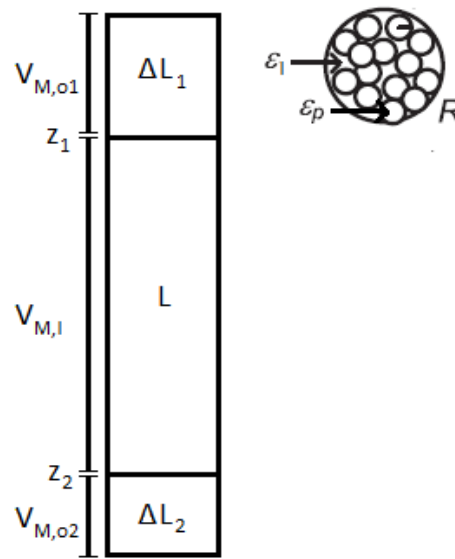


Figura 5.70. Volumen muerto de la instalación en el modelo matemático para PSA.

En el modelo el volumen muerto del sistema se define de acuerdo a la Ecuación 5.7:

$$V_{M,total} = V_{M,l} + V_{M,o} \quad [5.7]$$

Donde $V_{M,total}$ es el volumen muerto total del sistema cuya suma es $V_{M,l}$, que es el volumen muerto del lecho y $V_{M,o}$ que es el volumen muerto correspondiente a las conducciones e instrumentación. Si el volumen muerto en el modelo se simula como

un lecho de iguales propiedades que el lecho de adsorción, la Ecuación 5.7 se puede escribir:

$$V_{M,total} = (\pi R^2) \left(L(\varepsilon_l + (1 - \varepsilon_l)\varepsilon_p) + (\Delta L)(\varepsilon_l + (1 - \varepsilon_l)\varepsilon_p) \right) \quad [5.8]$$

De acuerdo a la figura, si el volumen muerto se reparte en dos partes, una delante y otra detrás del lecho:

$$\Delta L = \Delta L_1 + \Delta L_2 \quad [5.9]$$

$$\Delta L_1 = \Delta L x_1 \quad [5.10]$$

$$\Delta L_2 = \Delta L x_2 \quad [5.11]$$

$$1 = x_1 + x_2 \quad [5.12]$$

Con los parámetros z_1 y z_2 se define de manera espacial, dónde empieza y termina el adsorbente. Para definir z_1 y z_2 se emplea la Ecuación 5.13 y 5.14:

$$z_1 = \frac{\Delta L_1}{L + \Delta L} \quad [5.13]$$

$$z_2 = \frac{\Delta L_1 + L}{L + \Delta L} \quad [5.14]$$

Por tanto, de acuerdo al modelo, en la simulación de los experimentos PSA la corriente gaseosa siempre va a estar recorriendo la totalidad del volumen muerto de la instalación. Esta es una fuente de error significativa a la hora de comparar los resultados experimentales y simulados, ya que, en este aspecto, no se está describiendo en el modelo matemático lo que está ocurriendo experimentalmente.

Para poder validar el modelado del volumen muerto en las simulaciones se han realizado experimentos en los que se han variado condiciones de operación, como la presión de la etapa de adsorción y los tiempos de etapa, pero manteniendo el mismo lecho de adsorción (mismo adsorbente). Con esto el volumen muerto real del sistema no cambia. Se han obtenido los valores de z_1 y z_2 para el modelo que mejor reproduce los resultados experimentales para un experimento, y se ha mantenido dicha distribución de volumen muerto con lo que se comprueba si el modelo es capaz de reproducir los resultados experimentales nuevamente.

Para obtener el valor de ΔL correspondiente a cada lecho se ha medido experimentalmente el volumen muerto de la instalación. Para ello se han realizado experimentos de curvas de rotura en la instalación con un lecho conformado por bolas de vidrio empleando una mezcla de N_2 -He en la que el He es el portador y el N_2 el trazador. Se ha trabajado a baja concentración de N_2 con el objetivo de poder considerar constante el caudal durante todo el experimento. El volumen muerto se obtuvo de los experimentos aplicando la Ecuación 5.1. Se han realizado experimentos de curvas de rotura de volumen muerto con el sentido del flujo de la adsorción (ascendente) y de desorción (descendente). En el experimento en sentido ascendente se mide el volumen muerto del lecho de adsorción y el extremo de instalación por donde se obtiene el producto ligero o refinado (Figura 3.7). En el experimento en flujo descendente se ha medido el volumen muerto del lecho y la parte de la instalación por donde se obtiene el producto pesado o extracto (Figura 3.9). Aunque existe una pequeña variación entre el circuito durante la etapa de despresurización y purga, se han asumido iguales debido a que la única diferencia es el paso por la válvula de aguja V5 o la válvula V4 (Figura 3.6).

La Tabla 5.18 presenta los resultados de volumen muerto medio calculado a partir del resultado del experimento en sentido ascendente y descendente. Para realizar el cálculo se ha tenido en cuenta la porosidad de lecho y de partícula del adsorbente que conforma el lecho correspondiente. Durante los experimentos se ha trabajado con dos lechos de adsorción de diferentes dimensiones y por tanto se ha determinado el volumen muerto en cada caso.

Tabla 5.18. Volumen muerto de la instalación experimental PSA

	$V_{M,total} (m^3)$	$V_{M,l} (m^3)$	$V_{M,o} (m^3)$	$\Delta L (m)$
Lecho pequeño carbón activado BPL	$49 \cdot 10^{-6}$	$11.5 \cdot 10^{-6}$	$37.5 \cdot 10^{-6}$	0.715
Lecho grande carbón activado BPL	$108.6 \cdot 10^{-6}$	$52 \cdot 10^{-6}$	$56.6 \cdot 10^{-6}$	0.283
Lecho UTSA-16	$49 \cdot 10^{-6}$	$12.6 \cdot 10^{-6}$	$36.3 \cdot 10^{-6}$	0.608
Lecho CaX	$49 \cdot 10^{-6}$	$11 \cdot 10^{-6}$	$38 \cdot 10^{-6}$	0.761

Los lechos de carbón activado BPL pequeño, CaX y UTSA-16 presentan diferente volumen muerto de lecho ya que, aunque se ha utilizado el mismo adsorbedor, cada lecho tiene distinta porosidad de lecho y de partícula, y por tanto el cálculo del primer término de la Ecuación 5.7 difiere de un adsorbente a otro. El lecho grande de carbón activado tiene un valor de ΔL inferior debido al radio de lecho (el lecho pequeño tiene un radio de 0.005 m y el lecho grande 0.0097 m). Aunque el valor de $V_{M,o}$ es mayor en el lecho grande, la longitud necesaria de lecho necesaria es menor ya que el radio es mayor.

5.4.2 Experimentos PSA con carbón activado

Se han seleccionado cuatro condiciones experimentales para realizar ciclos PSA. Se ha obtenido como resultado la composición del producto pesado y la recuperación y productividad de H₂ en el producto ligero. La pureza de hidrógeno se ha evaluado con el espectrómetro de masas tomando como referencia la concentración de impurezas detectado en H₂ procedente de una botella con una concentración del 99.999% de H₂.

Los experimentos con carbón activado BPL se realizaron empleando dos lechos diferentes (lecho grande y lecho pequeño), capaces de albergar distinta masa de carbón activado. La Tabla 5.19 recoge las propiedades de los dos lechos empleados durante los experimentos PSA.

Tabla 5.19. Datos de los experimentos PSA de carbón activado BPL

	Lecho pequeño	Lecho grande
Longitud lecho (m)	0.22	0.26
Radio lecho (m)	0.005	0.0097
Espesor pared (m)	0.0025	0.005
Porosidad lecho	0.517	0.542
Masa de adsorbente (kg)	$7.8 \cdot 10^{-3}$	$32.5 \cdot 10^{-3}$

En la Figura 5.71 se muestran los gráficos de los últimos ciclos registrados de la concentración y del caudal de la corriente de salida del sistema y de la presión dentro y temperatura dentro del lecho durante el experimento 1 de PSA con carbón activado BPL (se detallarán los resultados de este experimento más adelante). Se observa que se ha alcanzado el estado estacionario del ciclo ya que se repite la evolución de todas las variables en cada ciclo. En todos los experimentos se han obtenidos registros similares por lo que sólo se van a mostrar los resultados de un experimento PSA. En el Anexo se presentan los gráficos correspondientes al resto de experimentos PSA incluidos en este trabajo.

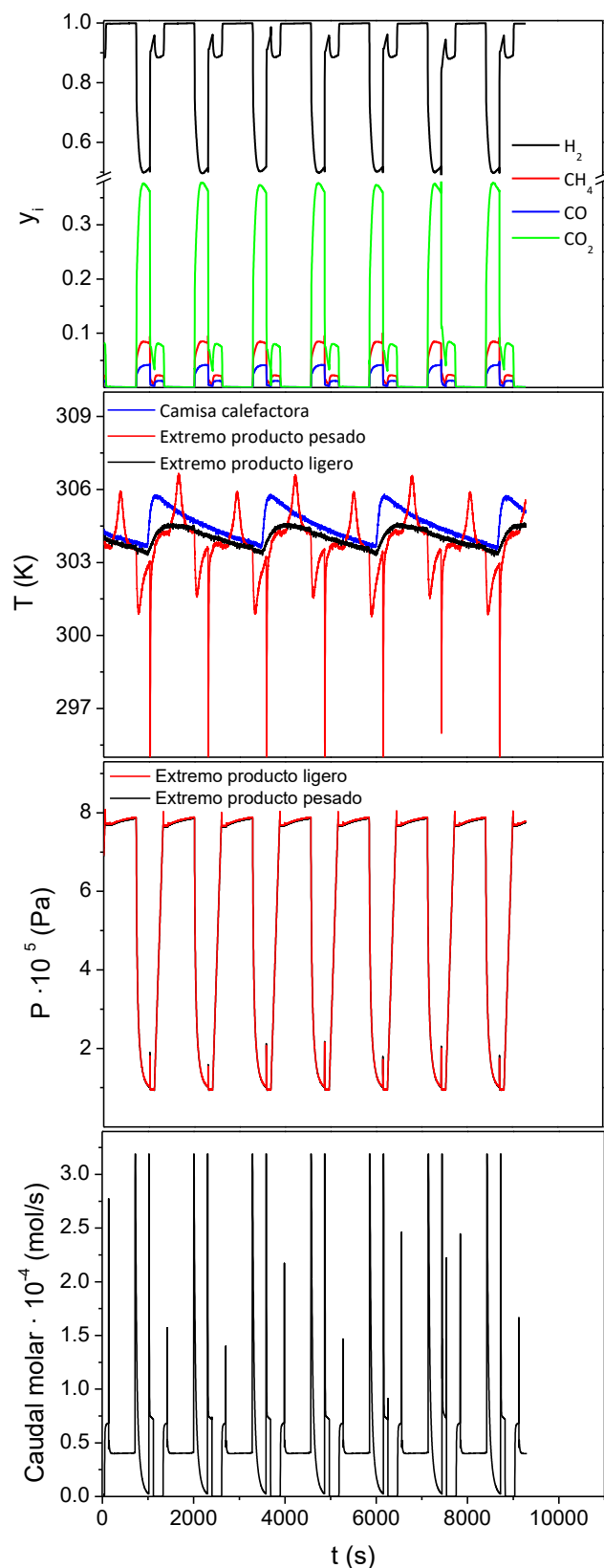


Figura 5.71. Variables registradas durante varios ciclos de un experimento PSA con carbón activado BPL.

Se observa que los perfiles se reproducen ciclo tras ciclo. La concentración en el producto ligero de H_2 alcanza la pureza propia de la botella tras 15 h de estar el experimento en marcha. Durante las etapas de regeneración del lecho, la concentración de impurezas en la corriente de salida aumenta, y se puede observar como el perfil de concentración se reproduce en todos los ciclos por igual.

En el gráfico de la temperatura de la Figura 5.71 se muestran las variaciones de temperatura detectadas durante el ciclo. Se muestran las variaciones de temperatura detectadas por los termopares en ambos extremos del lecho, en donde las mayores variaciones de temperatura se han detectado en el termopar situado en el extremo de obtención de producto ligero. Durante la adsorción se detectado un aumento de temperatura que no supera los 3 K. Se puede apreciar que la altura del pico de temperatura no es siempre la misma. Esto es debido a que la camisa tiene fijado como punto de consigna 303 K, y por el sistema de control se dan derivas de temperatura que afectan ligeramente a la temperatura del lecho. El termopar situado en el extremo de obtención de producto pesado del lecho no ha experimentado incrementos de temperatura, más allá de fluctuaciones debidas al control de temperatura de la camisa calefactora.

La presión en el sistema se mide en los dos extremos del lecho de adsorción. Observando el gráfico de presión de la Figura 5.71 se observa como no existe gradiente de presión a lo largo del lecho. Las etapas que se desarrollan a alta presión son la etapa de acondicionamiento y de adsorción. En la etapa de acondicionamiento el lecho se encuentra aislado, por lo que, al registrarse una presión constante en el lecho durante esta etapa, permite afirmar la ausencia de fugas del lecho. Esto afectaría a los cálculos del balance de materia, en consecuencia, es importante poder saber con seguridad la ausencia de fugas. En el paso de la etapa de acondicionamiento a la etapa de adsorción se observa un pequeño salto de presión, y un posterior aumento progresivo durante la etapa de adsorción. Esto es debido a que el BPR no se comporta igual al ser alimentado con H_2 de la botella durante el acondicionamiento, que durante la etapa de adsorción. De todas formas, se observa que la presión alcanza el estado estacionario, ya que se experimenta la misma variación de presión durante la etapa de adsorción en todos los ciclos.

En la Tabla 5.20 se presentan las variables de operación de los experimentos PSA.

Tabla 5.20. Variables* de operación de experimentos de ciclo PSA con carbón activado BPL.

	Exp 1	Exp 2	Exp3	Exp 4
$P_L(\text{Pa})$	$9.35 \cdot 10^4$	$9.35 \cdot 10^4$	$9.35 \cdot 10^4$	$9.35 \cdot 10^4$
$P_H(\text{Pa})$	$7.7 \cdot 10^5$	$13.4 \cdot 10^5$	$7.8 \cdot 10^5$	$13.6 \cdot 10^5$
$T(\text{K})$	303	303	303	304
Lecho	Pequeño	Pequeño	Grande	Grande
$Q_{H_2}(\text{m}^3/\text{s})$	$1.9 \cdot 10^{-6}$	$1.9 \cdot 10^{-6}$	$1.72 \cdot 10^{-6}$	$1.71 \cdot 10^{-6}$
$Q_{\text{alim}}(\text{m}^3/\text{s})$	$1.41 \cdot 10^{-6}$	$1.41 \cdot 10^{-6}$	$1.56 \cdot 10^{-6}$	$1.56 \cdot 10^{-6}$
$t_{\text{ADS}}(\text{s})$	580	910	1300	2500
$t_{\text{DP}}(\text{s})$	300	700	1200	1800
$t_{\text{PU}}(\text{s})$	100	120	150	400
$t_{\text{PR}}(\text{s})$	200	360	490	850
$t_{\text{AC}}(\text{s})$	100	100	100	100
$\Delta L_1(\text{m})$	0.711	0.711	0.170	0.170
$\Delta L_2(\text{m})$	0.038	0.038	0.113	0.113

*Variables explicadas en la Figura 5.69 y la Figura 5.70.

Se ha resuelto el modelo matemático presentado en la Sección 4.3 con el que se han predicho los perfiles simulados de caudal total y concentración a la salida, presión del sistema y temperatura del lecho. Para la simulación del proceso PSA se han empleado la isoterma de Langmuir Extendido obtenida en los experimentos de curvas de rotura multicomponente y la constante de difusión de la fase adsorbida obtenida de los pulsos de adsorción. Se han obtenido los valores de pureza, productividad y recuperación de hidrógeno del ciclo, así como las composiciones de la corriente de extracto. Al haber trabajado con dos lechos diferentes en este caso, se ha ajustado la distribución de volumen muerto del lecho pequeño para el experimento 1 y del lecho grande para el experimento 3. Esta distribución se ha mantenido para las simulaciones de los experimentos 2 y 4 respectivamente.

En la Tabla 5.21 se muestran los resultados experimentales y simulados por el modelo para cada experimento.

Tabla 5.21. Comparación de resultados experimentales y simulados de experimentos PSA con carbón activado BPL.

Experimento	1		2		3		4	
	Exp	Sim	Exp	Sim	Exp	Sim	Exp	Sim
y_{H2} refinado	>99.999	>99.999	>99.999	>99.999	>99.999	>99.999	>99.999	>99.999
Recuperación H₂ (%)	22.5	22.0	25.08	21.0	33.0	32.1	26.3	28.3
Productividad H₂ (mol_{H2}/kg s)	5.7·10 ⁻⁴	5.6·10 ⁻⁴	5.6·10 ⁻⁴	4.7·10 ⁻⁴	1.9·10 ⁻⁴	1.8·10 ⁻⁴	1.6·10 ⁻⁴	1.8·10 ⁻⁴
y_{H2} extracto	0.709	0.711	0.710	0.714	0.678	0.681	0.699	0.693
y_{CO} extracto	0.0365	0.0364	0.0378	0.0361	0.040	0.040	0.038	0.039
y_{CH4} extracto	0.0483	0.0482	0.0500	0.0477	0.053	0.053	0.050	0.051
y_{CO2} extracto	0.206	0.205	0.213	0.203	0.228	0.226	0.213	0.218

En todos los experimentos PSA con carbón activado BPL se ha logrado obtener H₂ con un grado de elevada pureza. La recuperación y productividad de H₂ obtenidas en todos los experimentos son en general bajas, ya que se trabaja con poco adsorbente y no existe etapa de igualación de presión, lo que aumenta la recuperación de los ciclos [33]. De todas formas, el objetivo de los experimentos es la validación del modelo y no la optimización del proceso en la instalación PSA empleada. Se ha conseguido alcanzar una recuperación superior al trabajar con el lecho grande ya que se reduce el volumen muerto de la instalación respecto del volumen total del sistema (en el caso del lecho pequeño el volumen muerto es un 75 % de todo el volumen del sistema mientras que en el lecho grande es un 50%). La productividad utilizando el lecho grande ha bajado respecto al lecho pequeño. Esto es debido a que se ha aumentado considerablemente el tiempo de ciclo lo que reduce la productividad.

El modelo matemático ha dado resultados muy similares de recuperación y productividad tanto experimentalmente como los calculados con el modelo

matemático. Los experimentos 2 y 4 tienen un mayor error debido a que se han simulado con la distribución por segmentos del volumen muerto del experimento 1 y 3, aun así, las desviaciones son mínimas. En el caso del experimento 2 el error es mayor, lo que evidencia la influencia del volumen muerto durante las simulaciones al trabajar con tan poco adsorbente.

De la Figura 5.72 a la Figura 5.75 muestran los perfiles de las distintas variables experimentales y simuladas obtenidas de los ciclos PSA con carbón activado BPL. Se han incluido líneas verticales punteadas que permiten distinguir las etapas del ciclo en los gráficos y su duración. Se han incluido los perfiles experimentales obtenidos durante la etapa de acondicionamiento aunque en las simulaciones esta etapa no se ha incluido.

El modelo matemático discretiza espacialmente el lecho en nodos, por lo que la representación de la evolución de las distintas variables con el tiempo con el modelo se obtiene indicando el nodo en el que se va a llevar a cabo la lectura. El número de nodos es función del número de incrementos en los que se divide el lecho. Durante las simulaciones se ha dividido el lecho en 60 incrementos, habiendo 122 nodos en total; 120 nodos en el interior y 2 en los extremos. En las simulaciones, para obtener las curvas de concentración y caudal, se ha tomado la lectura de la variable a la salida del lecho, es decir el nodo 122, ya que es donde se encontrarían, de acuerdo con la instalación experimental, el espectrómetro de masas y el MFM, respectivamente. Los termopares en contacto con el lecho en posiciones intermedias se calculan:

$$nodo_{T,entrada} = \frac{\Delta L_2}{\Delta L + L} n_{total} \quad [5.15]$$

$$nodo_{T,salida} = \frac{\Delta L_2 + L}{\Delta L + L} n_{total} \quad [5.16]$$

Donde $nodo_{T,entrada}$ y $nodo_{T,salida}$ es el nodo donde se mide la temperatura del termopar de la entrada y de salida de lecho respectivamente y n_{total} es el número total de nodos, en este caso 122.

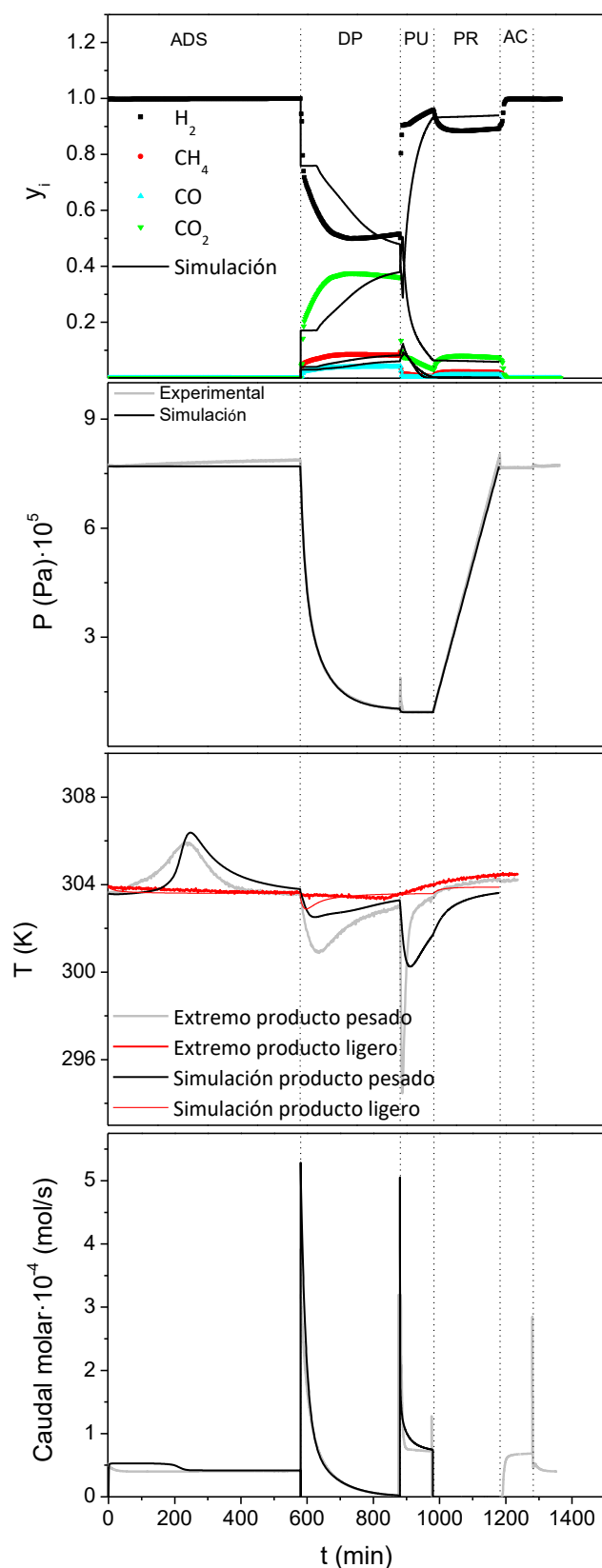


Figura 5.72. Comparación de variables del ciclo PSA del experimento 1 en carbón activado BPL. AD-adsorción, DP-despresurización, PU-purga, PR-presurización, AC-acondicionamiento.

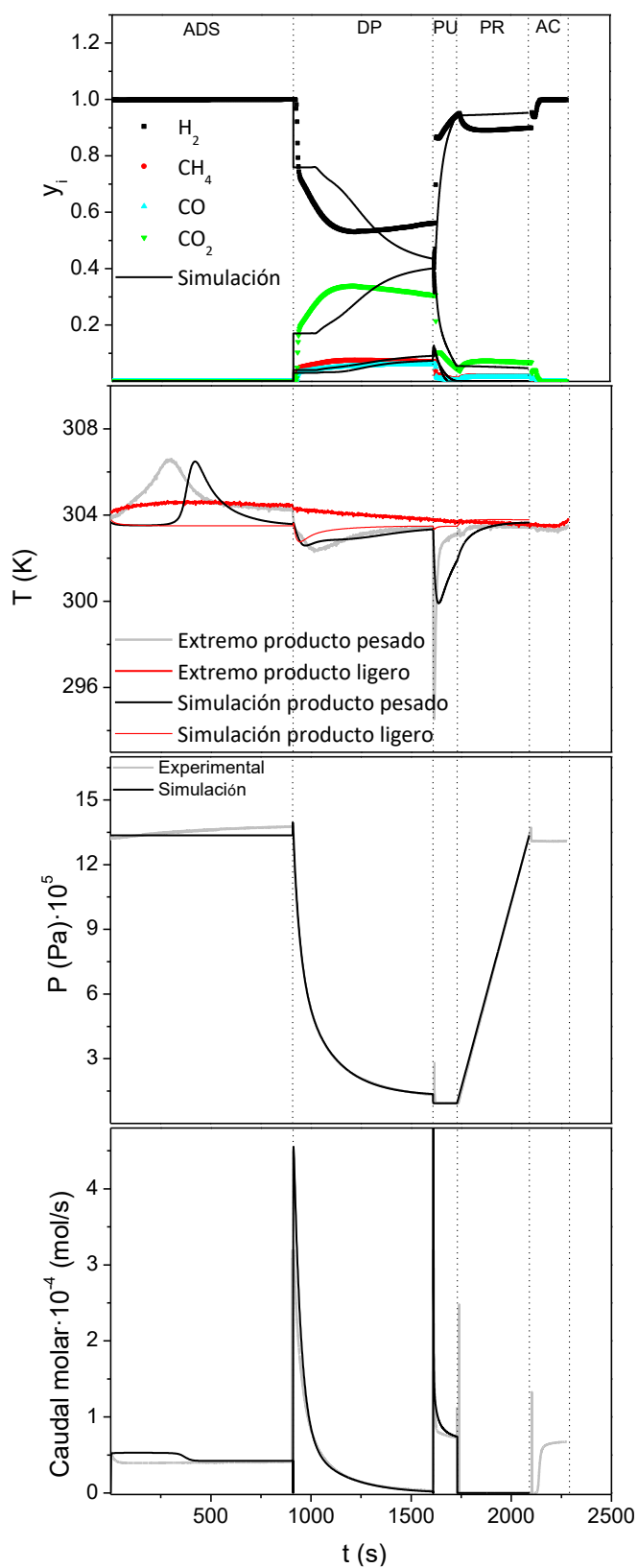


Figura 5.73. Comparación de variables del ciclo PSA del experimento 2 en carbón activado BPL. AD-adsorción, DP-despresurización, PU-purga, PR-presurización, AC-acondicionamiento

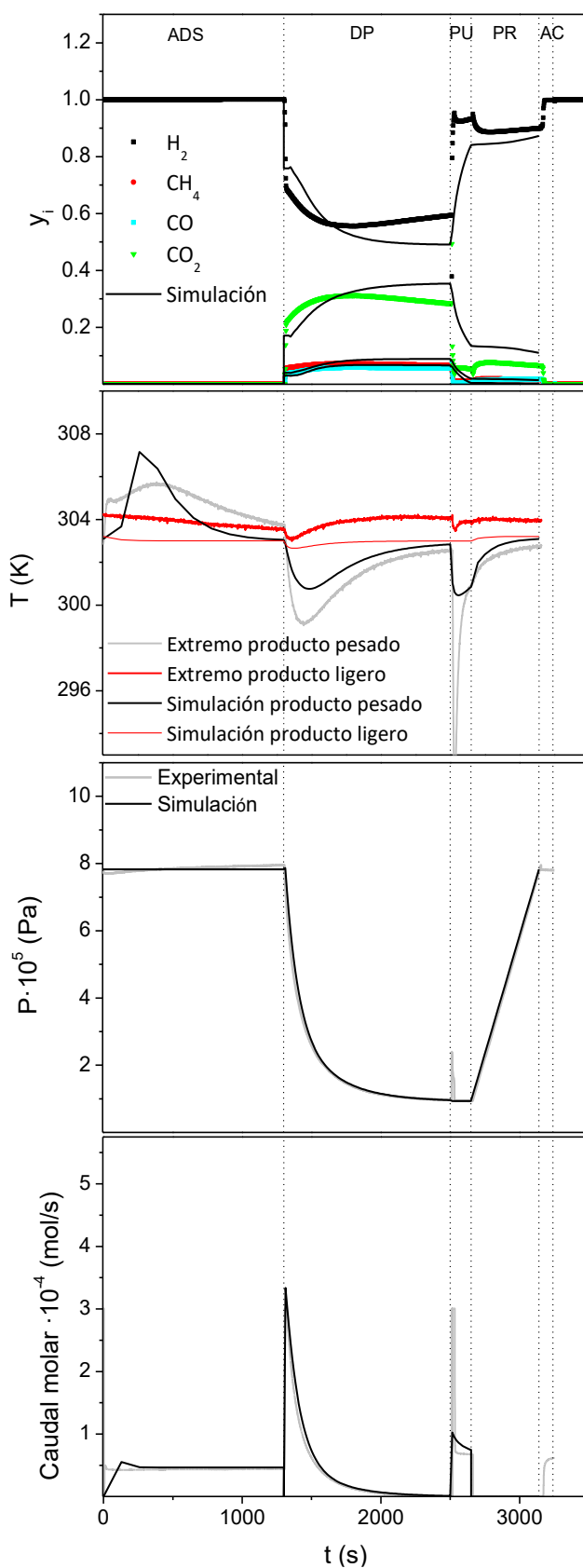


Figura 5.74. Comparación de variables del ciclo PSA del experimento 3 en carbón activado BPL. AD-adsorción, DP-despresurización, PU-purga, PR-presurización, AC-acondicionamiento.

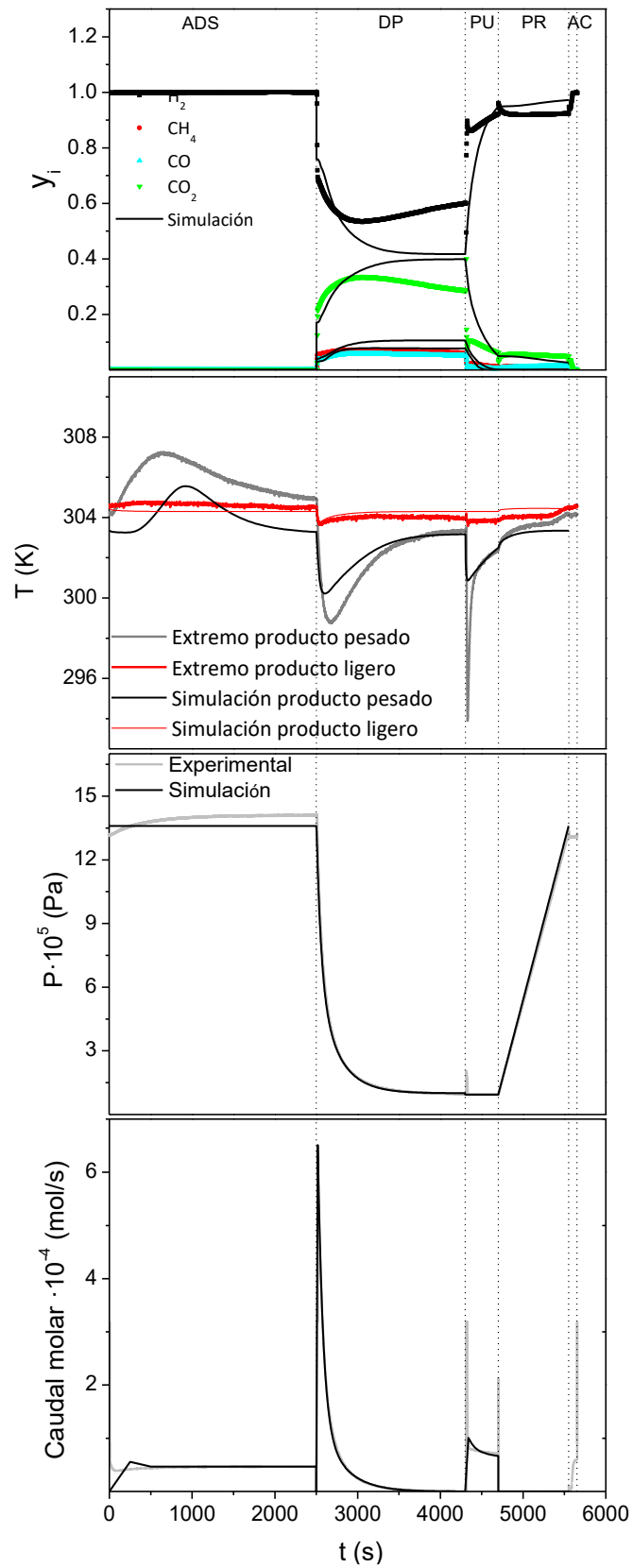


Figura 5.75. Comparación de variables del ciclo PSA del experimento 4 en carbón activado BPL. AD-adsorción, DP-despresurización, PU-purga, PR-presurización, AC-acondicionamiento.

Los perfiles obtenidos durante los experimentos son similares en todos los casos para todas las variables registradas. Por esto se va a proceder a detallar la evolución de las variables registradas tomando como referencia la Figura 5.72 señalando las diferencias significativas respecto de las Figura 5.73, Figura 5.74 y Figura 5.75.

La primera etapa es la de adsorción en la que el sistema se encuentra a la presión alta del ciclo (P_H), y se está obteniendo H_2 puro a la salida del sistema quedando las impurezas retenidas en el lecho de carbón activado BPL. Durante esta etapa se detecta un aumento de temperatura en el extremo de producto pesado del lecho debido a la adsorción. El aumento de temperatura se atribuye a la adsorción de CO_2 ya que el CO y CH_4 tienen una concentración muy baja en el alimento, y con concentraciones superiores en los experimentos de curva de rotura no se han registrado ningún aumento de temperatura durante la adsorción. Los experimentos en lecho pequeño presentan un pico de temperatura más estrecho que los experimentos en lecho grande debido a que existe mayor disipación del calor hacia el exterior (Figura 5.74 y Figura 5.75).

Al comenzar la etapa de despresurización la alimentación al lecho se detiene y se abre el extremo de obtención de producto pesado, liberándose el gas a presión en su interior. En consecuencia, el caudal de gas aumenta bruscamente debido a la despresurización. En esta etapa comienzan a detectarse impurezas en el espectrómetro de masas, ya que, al disminuir la presión del sistema, el equilibrio de la isoterma de adsorción se desplaza hacia la región de bajas presiones, y por tanto se produce la desorción. Debido a la despresurización y la desorción que se están dando en el lecho se produce un descenso brusco de temperatura. A medida que la presión del sistema se aproxima a la presión baja del ciclo, el lecho vuelve a recuperar la temperatura fijada con la camisa calefactora. La concentración de impurezas sigue subiendo, pero se debe a la respuesta del espectrómetro, el cual deja de recibir caudal de gas. En el balance de materia la forma final del perfil de concentración de impurezas no tiene peso ya que se está multiplicando la concentración por un valor de caudal que tiende a cero.

La siguiente etapa es la purga, en la que se alimenta H_2 puro en contracorriente obteniéndose parte del extracto por el extremo de obtención de producto pesado del lecho. En esta etapa también se produce desorción de impurezas del adsorbente, como se detecta en el espectrómetro de masas. En consecuencia, vuelve a detectarse un descenso de temperatura en el extremo de producto ligero del lecho. El termopar situado en el extremo opuesto del lecho no detecta variación de temperatura por lo que no se está produciendo desorción en este punto, lo que significa que el frente de concentración no abandona el lecho (Figura 2.12). Experimentalmente se registra un aumento de caudal que supera los límites de detección del MFM. Esto se debe a que se alimenta H_2 de una línea que está a alta presión (ya que se va a requerir esta presión para la etapa de presurización), y por tanto al abrirse para la etapa de purga (a baja presión) se produce dicho golpe de caudal.

En la etapa de presurización se cierra la salida de gas del sistema y se comienza a alimentar H_2 puro para subir la presión del sistema. En esta etapa se deja de detectar caudal a la salida en el MFM y, por tanto, la lectura de concentración del espectrómetro de masas es la respuesta del aparato a cuando no está recibiendo caudal de gas. La presión del sistema aumenta y la temperatura del lecho vuelve a recuperar el valor del inicio del ciclo.

Cuando termina la presurización comienza la etapa de acondicionamiento. Durante esta etapa el lecho se encuentra aislado por lo que la presión y temperatura del lecho no sufren modificaciones. En el gráfico de caudal se observa que al inicio de la etapa la señal en el MFM es cero. En este punto el BPR está alcanzando la presión de trabajo para la etapa de adsorción. Progresivamente el caudal comienza a aumentar hasta alcanzar un valor constante. Cuando el BPR está presurizado se alimenta H_2 puro al espectrómetro de masas. Gracias a esto se puede comprobar que en la siguiente etapa (adsorción) se obtiene H_2 purificado del lecho ya que no varía la lectura del espectrómetro de masas.

El modelo matemático es capaz de reproducir el perfil de las distintas variables del ciclo ya que reproduce de manera adecuada el balance de materia, de calor y de cantidad de movimiento, así como el equilibrio y cinética de adsorción. El modelo

matemático reproduce la concentración de H_2 durante la adsorción. La presión simulada es constante ya que se introduce como una especificación del ciclo. El modelo es capaz de reproducir las variaciones de temperatura durante el ciclo, si bien existen varias desviaciones, la transmisión de calor en este tipo de sistemas suele ser uno de los fenómenos más difíciles de modelar. Para la simulación de la curva de temperatura influye el calor de adsorción de cada adsorbato y los valores del coeficiente de transmisión de calor del h_w y U . El calor de adsorción corresponde con la entalpía de adsorción de la isoterma de Langmuir (para CO y CH_4), y al calculado con la Ecuación 2.28 (para el CO_2). En el caso del lecho pequeño el valor de los coeficientes h_w y U empleado ha sido 60 y 100 W/m^2K y en el lecho grande de 160 y 100 W/m^2K . Los parámetros de transmisión de calor se han de considerar como parámetros empíricos ya que no está contemplada la transmisión de calor del adsorbedor de una manera rigurosa. A pesar de todo el modelo es capaz de predecir de forma general la evolución de la temperatura registrada en los termopares situados en los extremos del lecho.

Cabe destacar una desviación en la simulación del caudal al inicio de la etapa de adsorción. Esto es debido a que el volumen muerto que se encuentra delante del lecho (previamente lleno de H_2), se está llenando de mezcla alimento. Hasta que las impurezas no entran en contacto con el adsorbente no se da la adsorción. En este momento, se produce una disminución de caudal al estar quedando retenidos el CO_2 , CO y CH_4 en el carbón activado.

En la etapa de despresurización se observa como el modelo predice una meseta de concentración de impurezas al inicio de la etapa constante durante un periodo de tiempo. Esto es debido a que, durante la adsorción, el volumen muerto (que se ha modelado situándolo delante del lecho) tiene retenido un volumen de mezcla alimento que no ha llegado al lecho de adsorción. Por tanto, como en la despresurización el sentido del flujo se invierte, lo primero que sale del sistema es el gas de alimento retenido en este volumen muerto. Esto se puede observar tanto en la Figura 5.72 y Figura 5.73, las cuales comparten la misma configuración del volumen muerto. En el caso de las Figura 5.74 y Figura 5.75 el modelo también reproduce esta meseta de concentración, pero es más pequeña debido a que por las dimensiones del lecho grande, la longitud equivalente de volumen muerto es mucho más corta en relación al

lecho de adsorción que en el caso del lecho pequeño (Tabla 5.18). Respecto a la presión, el modelo reproduce de forma correcta la presión con el tiempo (Tabla 4.2). Esto se debe a que para cada experimento se obtienen los parámetros de la ecuación que reproduce la despresurización en función del tiempo (Tabla 4.2).

En la etapa de purga es donde se puede apreciar la mayor desviación entre el experimento y la simulación. En el experimento la señal del espectrómetro presenta una discontinuidad. Esto es debido a que, en los instantes finales de la etapa de despresurización, el caudal tiende a cero, llegándose a alcanzar durante unos segundos. La discontinuidad es consecuencia de la respuesta del espectrómetro de pasar de caudal cero a una repentina subida debido al paso a la etapa de purga. Esta discontinuidad no es reproducida por el modelo matemático, ya que una de las condiciones de contorno durante la simulación en cada etapa obliga a las variables a partir del mismo valor final de la etapa anterior.

Se puede apreciar que en la etapa de presurización el modelo reproduce un aumento lineal de la presión, pero la pendiente de la recta no coincide con la experimental. Esto se debe a que experimentalmente, al pasar a la etapa de la etapa de presurización a la etapa de acondicionamiento, el lecho presurizado (hasta la válvula V2) se cierra con la válvula V6 para aislarse. Se da una pequeña pérdida de presión en el lecho ya que el segmento de tubo de la válvula V2 a V6 no se ha presurizado. Por tanto, es necesario sobrepresurizar ligeramente el lecho para contar con este efecto. Durante las simulaciones, la presión de cada etapa es una especificación del ciclo y se consideran constantes, algo que no ocurre experimentalmente de manera tan rigurosa como en el modelo.

5.4.3 Experimentos PSA con adsorbente UTSA-16

Se han realizado experimentos de con el adsorbente UTSA-16 de ciclos PSA. En la Tabla 5.22 se presentan las propiedades del lecho de adsorción con UTSA-16.

Tabla 5.22. Propiedades del lecho de adsorción UTSA-16	
Longitud lecho (m)	0.22
Radio lecho (m)	0.005
Espesor pared (m)	0.0025
Porosidad lecho	0.558
Masa de adsorbente (kg)	$8.4 \cdot 10^{-3}$

En la Tabla 5.23 se presentan las variables de operación de los experimentos PSA con adsorbente UTSA-16.

Tabla 5.23. Variables de operación de ciclo PSA en experimentos con UTSA-16.

	Exp 1	Exp 2
P_L (Pa)	$9.35 \cdot 10^4$	$9.35 \cdot 10^4$
P_H (Pa)	$13.5 \cdot 10^5$	$13.4 \cdot 10^5$
T (K)	303	303
Q_{H_2} (m³/s)	$1.7 \cdot 10^{-6}$	$1.7 \cdot 10^{-6}$
Q_{alim} (m³/s)	$1.54 \cdot 10^{-6}$	$1.54 \cdot 10^{-6}$
t_{ADS} (s)	660	850
t_{DP} (s)	1000	1000
t_{PU} (s)	60	120
t_{PR} (s)	380	380
t_{AC} (s)	200	200
ΔL_1 (m)	0.601	0.601
ΔL_2 (m)	---	---

***Variables explicadas en la Figura 5.69 y la Figura 5.70.**

En ambos experimentos PSA se ha trabajado con las mismas presiones en la etapa de adsorción y purga. Se ha modificado el tiempo total del ciclo, llevándose a cabo una etapa de adsorción de 660 s en el experimento 1 y de 850 s en el experimento 2. Se ha trabajado únicamente con el lecho pequeño debido a que no se ha dispuesto de una masa de adsorbente suficiente para realizar experimentos con el

lecho grande de PSA. El adsorbente, que ha sido sintetizado en el laboratorio, no ha sufrido la rotura de las partículas y no se ha detectado desactivación del sólido tras 15 h de ciclos PSA. La distribución de volumen muerto óptima para reproducir los resultados experimentales es una en la que todo el volumen muerto de la instalación se encuentra antes del lecho de adsorbente, muy similar a los experimentos de carbón activado BPL en el lecho pequeño.

El modelo matemático se ha utilizado para simular los experimentos realizados. Se ha introducido en el modelo los parámetros de la isoterma Doble de Langmuir y las constantes difusionales de la fase adsorbida previamente publicados en bibliografía [121]. Estos valores se muestran en la Tabla 5.24.

Tabla 5.24. Parámetro de la isoterma de Langmuir y coeficientes de difusión de la fase adsorbida para la UTSA-16 [121].

Gas	$q_{\max,1}$ (mol/kg)	$q_{\max,2}$ (mol/kg)	$b_{0,1}$ (Pa ⁻¹)	$b_{0,2}$ (Pa ⁻¹)	$\Delta H_{\text{ads},1}$ (J/mol)	$\Delta H_{\text{ads},2}$ (J/mol)	D_c/r_c^2 (s ⁻¹) (298K)
H ₂	3.428	0	$2.04 \cdot 10^{-9}$	0	7684	0	---
CH ₄	2.148	0.772	$1.52 \cdot 10^{-10}$	$7.18 \cdot 10^{-8}$	23120	7647	0.05
CO	2.575	1.429	$6.96 \cdot 10^{-10}$	$7.12 \cdot 10^{-8}$	16740	16680	0.08
CO ₂	4.079	1.289	$6.00 \cdot 10^{-11}$	$1.63 \cdot 10^{-13}$	34250	37820	0.0014

En la Tabla 5.25 se muestra la comparación de los resultados experimentales y simulados obtenidos en los experimentos PSA. De acuerdo a los resultados obtenidos en el experimento 1, es posible obtener H₂ puro y una recuperación y productividad neta positiva mediante ciclos PSA usando el adsorbente UTSA-16. En el experimento 2 se ha llegado a detectar presencia de CO en la corriente de refinado, lo que significa que el lecho ha llegado a romper.

Se ha llevado a cabo el balance de materia de los experimentos y se ha calculado la recuperación y productividad de H₂ del ciclo, así como el contenido en impureza en el refinado en el experimento 2, donde se ha detectado rotura por CO en la etapa de adsorción. Los moles de CO en el extracto se han calculado como los moles alimentados durante la etapa de adsorción menos los moles obtenidos en el refinado.

La concentración media de CO en el refinado se ha calculado a partir de los últimos 5 ciclos registrados.

Tabla 5.25. Comparación de resultados experimentales y simulados de experimentos PSA con UTSA-16

Experimento	1		2	
	Exp	Sim	Exp	Sim
y_{H2} refinado	>99.999	>99.999	99.884	99.950
y_{CO} refinado	---	---	$1.17 \cdot 10^{-3} \pm 0.12 \cdot 10^{-3}$	
Recuperación H₂ (%)	17.8	15.2	16.7	15.1
Productividad H₂ (mol_{H2}/kg·s)	$2.9 \cdot 10^{-4}$	$2.5 \cdot 10^{-4}$	$3.0 \cdot 10^{-4}$	$2.7 \cdot 10^{-4}$
y_{H2} extracto	0.721	0.728	0.725	0.728
y_{CO} extracto	0.0350	0.0342	0.0337	0.0336
y_{CH4} extracto	0.0464	0.0453	0.0460	0.0453
y_{CO2} extracto	0.197	0.193	0.196	0.193

El modelo reproduce resultados similares a los resultados obtenidos experimentalmente. Para la simulación de la purga del experimento 2 de ciclo PSA, se ha especificado en el modelo que el gas de purga es H₂ puro. Normalmente el gas de purga sale de la corriente de refinado, y por tanto simularía el gas de alimento de la purga con la concentración de CO obtenida durante la adsorción, cosa que no ocurre durante el experimento. El modelo ha reproducido la pureza de H₂ en el experimento 1 y la presencia de CO en el refinado en el experimento 2. Se ha calculado una concentración de 1170 ppm de CO mientras, que el modelo matemático predice 491 ppm de CO. El modelo matemático ha sido capaz de reproducir e incluso predecir un valor de y_{CO} en el refinado similar al experimental, a pesar de las diferencias que existen entre la instalación experimental y las suposiciones en la simulación. En la Figura 5.76 y la Figura 5.77 se presentan los gráficos de las variables experimentales y simuladas de los ciclos PSA con UTSA-16.

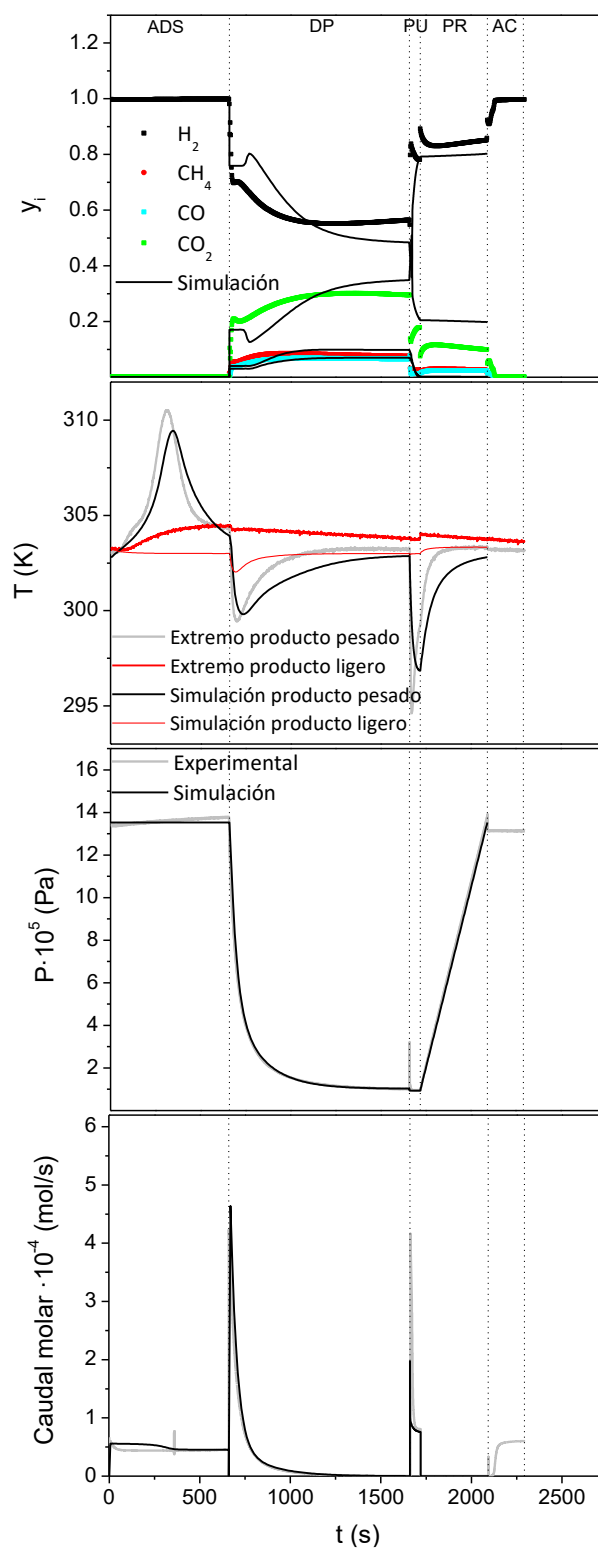


Figura 5.76. Comparación de variables del ciclo PSA del experimento 1 en MOF UTSA-16. AD-adsorción, DP-despresurización, PU-purga, PR-presurización, AC-acondicionamiento.

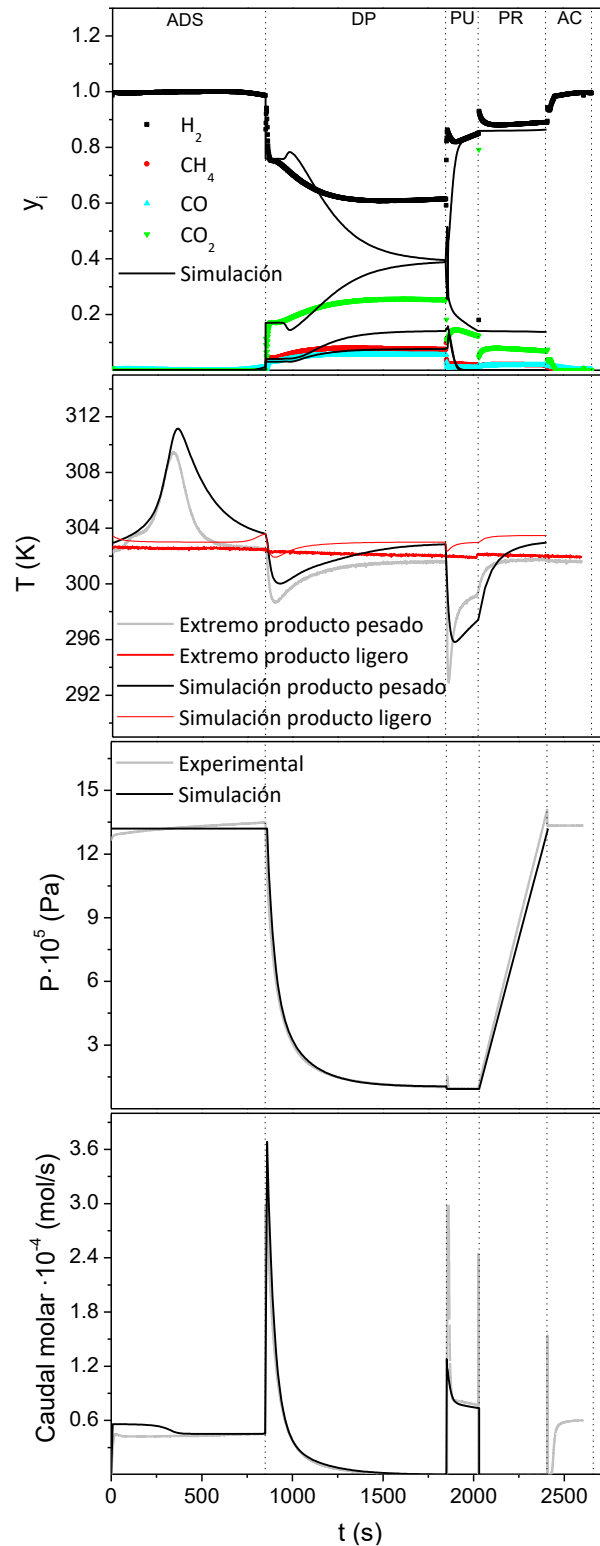


Figura 5.77. Comparación de variables del ciclo PSA del experimento 2 en MOF UTSA-16. AD-adsorción, DP-despresurización, PU-purga, PR-presurización, AC-acondicionamiento.

La evolución de las distintas variables durante los experimentos es similar a la de los experimentos en carbón activado BPL por lo que únicamente se discutirá sobre el resultado de las simulaciones con el modelo matemático.

El modelo matemático ha sido capaz de reproducir los perfiles de las distintas variables adecuadamente. Se ha obtenido el coeficiente de transmisión de calor h_w . El valor del coeficiente h_w obtenido ha sido de $35 \text{ W/m}^2\text{K}$, un valor muy similar que en la simulación del PSA con carbón activado BPL. El coeficiente de transmisión de calor U se ha mantenido igual al de la simulación con el lecho pequeño con el carbón activado BPL, ya que el adsorbedor empleado ha sido el mismo en ambos casos. Al tratarse de un sistema muy parecido, los coeficientes de transferencia de calor de los experimentos PSA con UTSA-16 no van a presentar variaciones elevadas respecto de los obtenidos de los experimentos con el lecho pequeño con carbón activado BPL.

En la Figura 5.78 se muestra ampliada la parte final de la etapa de adsorción en el experimento 2. Se puede observar el aumento de la concentración de CO debida a la rotura del lecho tanto en la señal experimental como en la simulada. Hay una desviación de aproximadamente 100 s entre el tiempo de rotura del CO experimentalmente y del modelo, lo que explica la diferencia en la composición del refinado mostrado en la Tabla 5.25. A los 850 s se pasa a la etapa de despresurización. Se observa el aumento de concentración de las impurezas debido al comienzo de las etapas de regeneración del lecho. En el caso de la señal experimental, se observa un aumento pequeño de concentración de impurezas que han quedado retenidas en las conducciones de la etapa de purga del ciclo anterior. A continuación, se observa un descenso de concentración provocado por el H_2 retenido en la rama del circuito tras la presurización. Finalmente aparece el frente de impurezas proveniente del lecho que se desorben por el descenso de presión. En la simulación, todo el volumen está situado en serie, por lo que el cambio de sentido en el caudal en la despresurización saca primero el gas de alimento retenido en el volumen muerto, el cual tiene la concentración correspondiente a la mezcla alimento que no ha llegado al lecho en la adsorción y a continuación salen las impurezas retenidas en el lecho.

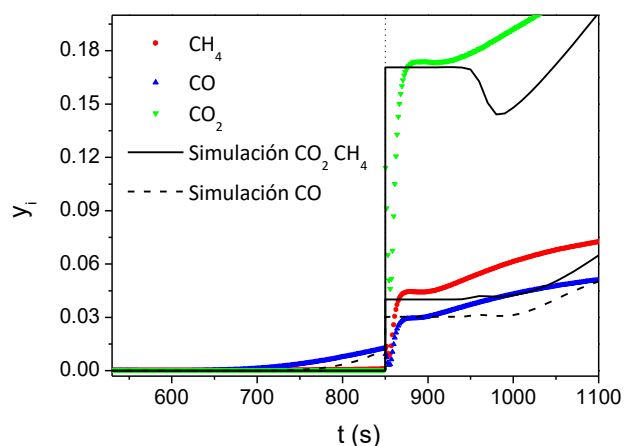


Figura 5.78. Ampliación de la etapa de adsorción durante experimento 2 de PSA con UTSA-16.

La recuperación alcanzada con en el experimento PSA para un mismo volumen de lecho ha sido inferior en el caso del UTSA-16 en comparación con el carbón activado BPL. A pesar de esto, el adsorbente UTSA-16 presenta una capacidad de adsorción de CO_2 superior al carbón activado BPL (Figura 5.79).

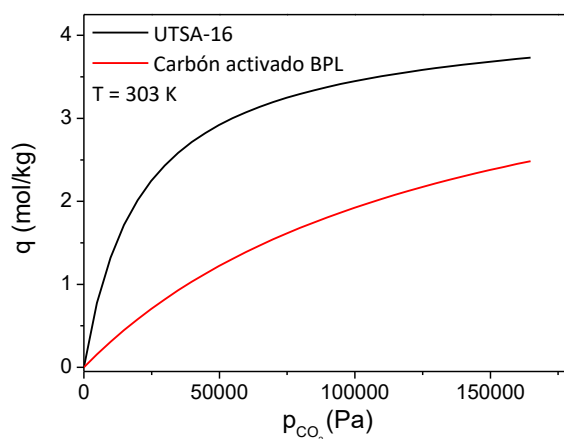


Figura 5.79. Comparación de la isoterma de adsorción de Langmuir de UTSA-16 y carbón activado BPL.

A la presión de adsorción de los experimentos realizados ($13.5 \cdot 10^5$ Pa) el UTSA-16 tiene una capacidad de adsorción de 3.9 mol/kg mientras que el carbón activado BPL presenta una capacidad de 2.85 mol/kg. Los coeficientes de difusión en la fase adsorbida para el CO_2 de carbón activado BPL y UTSA-16 son 0.011 s^{-1} a 288 K y 0.0014 s^{-1} a 298 K respectivamente. Aunque la difusión en la fase adsorbida de CO_2 en UTSA-16 es inferior al carbón activado BPL, no es tan baja como en el caso de la zeolita ($4.5 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ a 298 K en el caso de la CaX). Estos datos indican que el UTSA-16 puede ser un adsorbente capaz de cumplir el papel del carbón activado en los procesos PSA, donde la función de esta capa de adsorbente consiste en retener el CO_2 para que no alcance la capa de zeolita, en donde quedan retenidas el resto de impurezas.

5.4.4 Experimentos PSA con adsorbente CaX

Se han realizado experimentos con el adsorbente CaX de ciclos PSA. Se ha trabajado con el lecho pequeño ya que no se ha dispuesto de una masa de zeolita CaX suficiente para llenar el lecho grande. En la Tabla 5.26 se presentan las propiedades del lecho de adsorción.

Tabla 5.26. Propiedades del lecho de adsorción de zeolita CaX	
Longitud lecho (m)	0.22
Radio lecho (m)	0.005
Espesor pared (m)	0.0025
Porosidad lecho	0.413
Masa de adsorbente (kg)	$1.1 \cdot 10^{-2}$

En este caso se han hecho experimentos PSA con un lecho formado por una única capa de adsorbente de zeolita CaX con el objetivo de evaluar el rendimiento del ciclo y la capacidad del modelo matemático de reproducir los resultados experimentales. Se han utilizado los parámetros de la isoterma de Langmuir obtenidos de los experimentos de curva de rotura, y los parámetros η obtenidos del ajuste de los experimentos de curva de rotura multicomponente. El calor isostérico de adsorción y los coeficientes de transmisión de calor h_w y U se han incluido en el modelo para simular la transmisión de calor durante el ciclo. El calor isostérico se ha calculado utilizando la Ecuación 2.24. El valor de h_w obtenido ha sido de $90 \text{ W/m}^2\text{K}$. El valor del coeficiente de transmisión de calor U se ha mantenido igual que el utilizado en los experimentos con el lecho pequeño de carbón activado BPL y el lecho de UTSA-16.

Se han realizado dos experimentos en los que se ha trabajado a dos presiones diferentes durante la etapa de adsorción, y con diferente tiempo de ciclo. En la Tabla 5.27 se muestran las variables de operación del ciclo PSA para cada experimento. El volumen muerto nuevamente se ha mantenido previo al lecho de zeolita de acuerdo al sentido del flujo durante la etapa de adsorción.

Tabla 5.27. Variables de operación de ciclo PSA en experimentos con zeolita CaX.

	Exp 1	Exp 2
$P_L(\text{Pa})$	$9.35 \cdot 10^4$	$9.35 \cdot 10^4$
$P_H(\text{Pa})$	$7.72 \cdot 10^5$	$11.4 \cdot 10^5$
$T(\text{K})$	300	300
$Q_{H_2}(\text{m}^3/\text{s})$	$1.6 \cdot 10^{-6}$	$1.6 \cdot 10^{-6}$
$Q_{\text{alim}}(\text{m}^3/\text{s})$	$1.5 \cdot 10^{-6}$	$1.5 \cdot 10^{-6}$
$t_{\text{ADS}}(\text{s})$	360	530
$t_{\text{DP}}(\text{s})$	500	700
$t_{\text{PU}}(\text{s})$	60	100
$t_{\text{PR}}(\text{s})$	215	335
$t_{\text{AC}}(\text{s})$	200	200
$\Delta L_1(\text{m})$	0.761	0.761
$\Delta L_2(\text{m})$	---	---

***Variables explicadas en la Figura 5.69 y la Figura 5.70.**

La Tabla 5.28 contiene los resultados de los experimentos y las simulaciones en el estudio de la zeolita CaX.

Se ha conseguido obtener durante los experimentos H_2 de alta pureza. Los experimentos con zeolita CaX han sido los que han dado lugar a recuperaciones más bajas. Para obtener alta pureza de H_2 ha sido necesario que el tiempo de la etapa de adsorción fuera bajo, debido al pequeño tiempo de rotura que presenta el lecho. El modelo matemático ha reproducido la pureza para los dos experimentos de ciclos PSA. En cambio, en el cálculo de la recuperación se ha obtenido una desviación importante respecto a los resultados obtenidos para ambos experimentos. En el caso del experimento 1 el error en la recuperación es de un 79 % del valor respecto al resultado experimental, aunque se estima una recuperación positiva. El experimento 2 predice una recuperación negativa. Eso es debido a que en la simulación del experimento 2, el modelo matemático predice una concentración de hidrógeno en el extracto superior a la corriente alimento (el alimento tiene una concentración de H_2 del 75.8 % en vol. y el refinado del 76.7 % en vol.) lo que conduce a un cálculo de recuperación negativa y, por tanto, también de la productividad de H_2 .

Tabla 5.28. Comparación de resultados experimentales y simulados de experimentos PSA con zeolita CaX.

Experimento	1		2	
	Exp	Sim	Exp	Sim
y_{H2} refinado	>99.999	>99.999	>99.999	>99.999
Recuperación H₂ (%)	4.4	0.9	7.3	-4
Productividad H₂ (mol_{H2}/kg·s)	5.5·10 ⁻⁵	1.1·10 ⁻⁵	9.1·10 ⁻⁵	-5.0·10 ⁻⁵
y_{H2} extracto	0.750	0.758	0.745	0.767
y_{CO} extracto	0.031	0.0305	0.032	0.0293
y_{CH4} extracto	0.0420	0.0404	0.0420	0.0388
y_{CO2} extracto	0.177	0.171	0.181	0.165

En la Figura 5.80 y la Figura 5.81 se presentan los perfiles de concentración, presión, temperatura y caudal obtenidos durante los experimentos PSA en zeolita CaX y los obtenidos en las simulaciones con el modelo matemático.

Se observa que la evolución de las diferentes variables es similar a las obtenidas durante los experimentos PSA con carbón activado BPL y UTSA-16. Por tanto, se va a proceder a comentar el resultado de las simulaciones obtenidas con el modelo matemático.

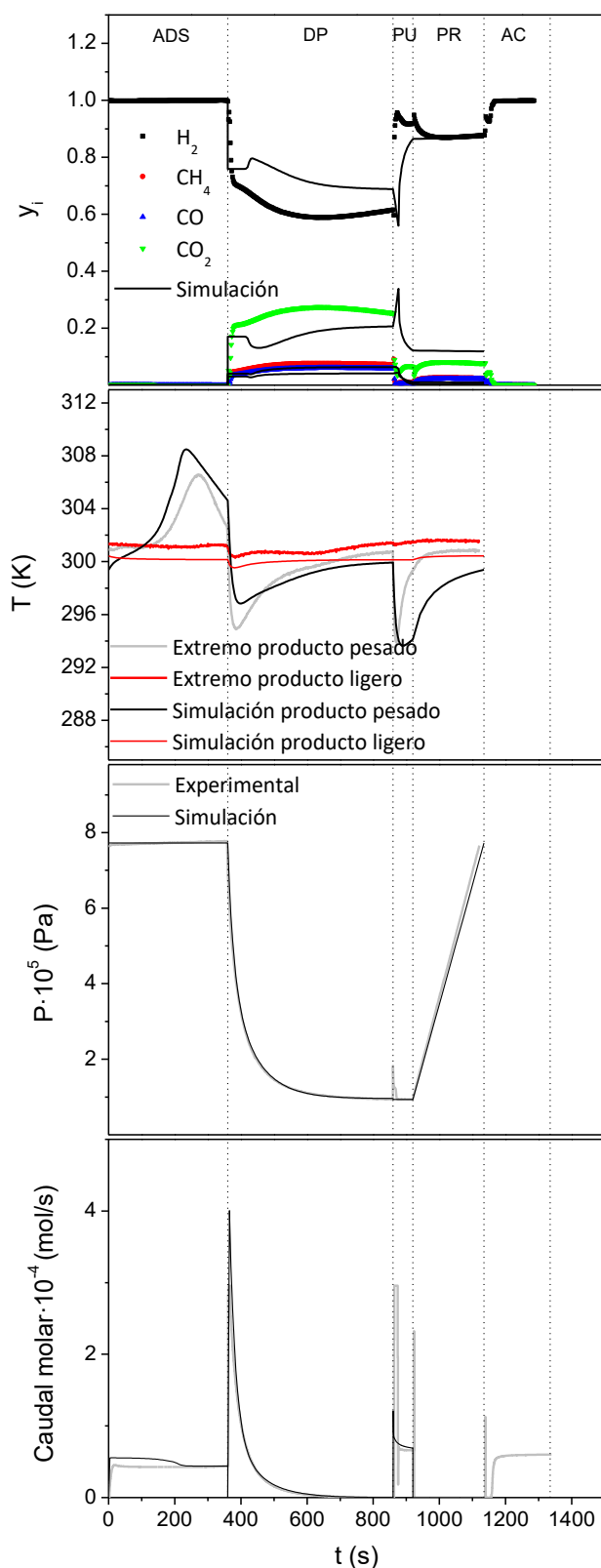


Figura 5.80. Comparación de variables del ciclo PSA del experimento 1 en zeolita CaX. AD-adsorción, DP-despresurización, PU-purga, PR-presurización, AC-acondicionamiento

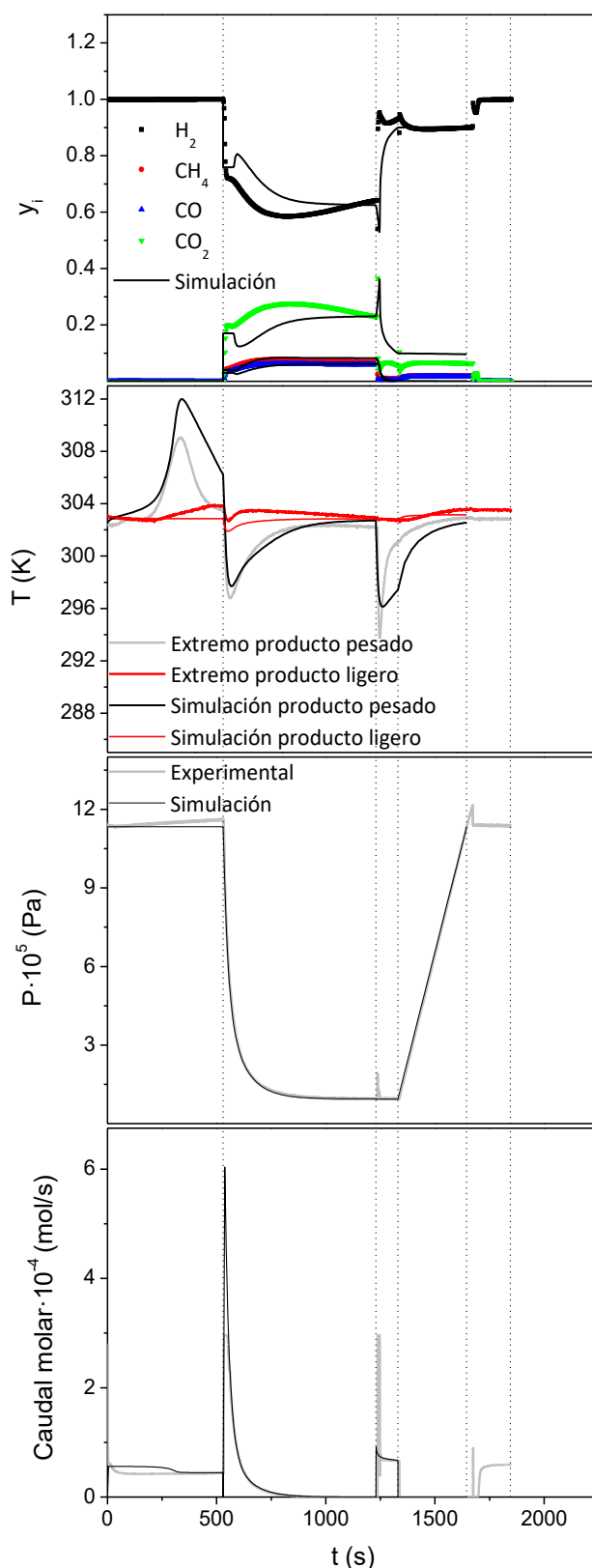


Figura 5.81. Comparación de variables del ciclo PSA del experimento 2 en zeolita CaX. AD-adsorción, DP-despresurización, PU-purga, PR-presurización, AC-acondicionamiento

El modelo reproduce adecuadamente las curvas de presión y caudal molar a la salida obtenidas experimentalmente. El modelo también es capaz de reproducir los cambios de temperatura experimentados en el lecho de forma similar a los experimentos PSA con carbón activado BPL y UTSA-16. En cambio, los perfiles de concentración predichos por el modelo matemático se encuentran siempre por debajo en la etapa de despresurización y purga de los perfiles concentración de pureza experimentales. Este puede ser la causa por la que los resultados experimentales y simulados difieren, ya que el modelo puede estar subestimando los moles de impurezas obtenidos en el extracto.

Para la evaluar la influencia del volumen muerto se ha modificado el valor del parámetro en la simulación. Se ha utilizado el valor del volumen muerto obtenido experimentalmente correspondiente a la rama de adsorción únicamente, y no la media, que ha resultado en un volumen muerto de $44 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$, un 10% inferior al valor empleado durante las simulaciones. En este caso en las simulaciones se ha obtenido un 7.5 y 3 % en la recuperación de H_2 en el experimento 1 y 2 respectivamente (anteriormente se obtuvo un 0.9 y -4 % de recuperación de H_2). Un cambio del 10 % en el volumen muerto total en la instalación afecta a la recuperación obtenida con el modelo matemático en siete puntos porcentuales respecto a la simulación con el volumen muerto medio.

5.5 Recomendaciones

En este apartado se van a indicar que aspectos de la investigación han podido quedar inconclusos e indicaciones que pueden ayudar en la continuidad de la línea de investigación realizada en este trabajo.

Respecto al estudio de equilibrio y cinética de adsorción convendría ampliar el estudio de la capacidad de adsorción con curvas de rotura en los casos en los que la isoterma obtenida en lecho fijo no coincide con la isoterma obtenida en equipo manométrico. Estos casos han sido la adsorción de CO₂ en zeolitas CaX y MgX (Figura 5.47 y Figura 5.56) y de CO en zeolita CaX a 313 K (Figura 5.45). Con dichos estudios se buscaría el valor límite del tiempo de contacto adsorbato-adsorbente por el cual las limitaciones cinéticas en microporos no impidieran alcanzar la totalidad de la capacidad de adsorción del adsorbente. Modificando el caudal total de alimento o la concentración de adsorbible, se buscaría reducir dicho tiempo de contacto, y por tanto comprobar si es debido a limitaciones cinéticas por las que en estos casos no se alcanza la misma capacidad de adsorción por ambos métodos.

El adsorbente UTSA-16 ha demostrado poder funcionar como adsorbente para la purificación de H₂ en procesos PSA. Se sugiere realizar un estudio de adsorción multicomponente como los realizados en la Sección 5.3.3. Con esto se podría comprobar si el comportamiento del MOF UTSA-16 es más próximo al de la adsorción sobre carbón activado BPL, o bien sobre la zeolita.

Finalmente, respecto a los experimentos PSA se incluyen las siguientes sugerencias:

- La realización de los experimentos PSA con un lecho de partículas adsorbentes lo suficientemente grande para poder ignorar la contribución del volumen muerto sobre los resultados de rendimiento del ciclo.
- En dichos experimentos, incluir un seguimiento de la temperatura en múltiples puntos del lecho. De esta manera, al seguir los frentes de temperatura durante el ciclo, es posible seguir la ZTM durante el proceso. De esta manera se podría ampliar el estudio de la validación del modelo matemático evaluando la

capacidad de predicción de los perfiles de concentración de impurezas dentro del lecho.

- Realización de experimentos PSA con lechos heterogéneos de carbón activado BPL y zeolita CaX. Se puede evaluar la capacidad del modelo matemático de reproducir los resultados del ciclo para sistemas con lechos heterogéneos.
- Experimentos PSA con lecho heterogéneo de UTSA-16 y zeolita CaX. Con esto se buscaría evaluar la capacidad de la UTSA-16 para desempeñar el papel del carbón activado como capa de adsorbente en los procesos PSA, apoyándose en su mayor capacidad de adsorción de CO₂.
- Experimentos de curva de rotura multicomponente y de ciclos PSA con una mezcla alimento que contenga N₂ en su composición. La mayor capacidad de adsorción de N₂ de la zeolita CaX sugiere que puede ser un adsorbente adecuado para la purificación de mezclas de gases de tipo SMR con contenido en N₂.

6 Conclusiones

De la investigación llevada a cabo durante el desarrollo de esta tesis doctoral ha conducido a las siguientes conclusiones.

- Tras el intercambio iónico en la zeolita CaX se ha conseguido pasar de un 0.03 % a un 10.9 % en contenido de Ca (elemental) pasando de un contenido en Na del 11.75 a un 2 % según el estudio FRX. En el caso de la zeolita MgX el grado de intercambio iónico es menor; introduciendo un contenido elemental en Mg de sólo un 3.75 %.
- En el análisis de porosimetría de N₂ se ha observado que el volumen de microporos en la zeolita MgX se ha reducido un 66 % mientras que en caso de la zeolita CaX se ha reducido un 27 %.
- En carbón activado BPL se ha obtenido el siguiente orden de afinidad adsorbato-adsorbente: N₂<CO<CH₄<CO₂.
- Para las zeolitas CaX y Mg el orden de afinidad obtenido ha sido el mismo: N₂<CH₄<CO<CO₂.
- El cambio de orden de afinidad entre el CH₄ y CO entre el carbón activado BPL y las zeolitas se debe a que en el carbón activado la afinidad se determina por la polarizabilidad (2.45 en CH₄ y 1.95 en CO), mientras que en la zeolita tiene una mayor influencia el momento dipolo y momento de cuadrupolo de la molécula de CO (2.84). A pesar de esto, la zeolita CaX presenta una afinidad ligeramente superior por el CH₄ debido a su mayor polarizabilidad que el N₂, que posee un momento de cuadrupolo de 1.47.
- El modelo es capaz de reproducir con muy buenos resultados los pulsos de adsorción experimentales de acuerdo al coeficiente de correlación (r²) obtenido en los ajustes. En todos los casos se ha encontrado que los adsorbentes con menor resistencia a la difusión (con el valor de las constantes de difusión más elevadas) presentan menor afinidad por el adsorbente (menores constantes de Henry).
- De acuerdo a los resultados obtenidos de constante de Henry, el carbón activado BPL presenta mayor afinidad de adsorción por el CH₄ frente a la CaX y MgX. La zeolita CaX presenta mayor afinidad de adsorción por el N₂ y CO frente al carbón activado BPL y la MgX.
- La afinidad del CO₂ por los tres adsorbentes es la superior en todos los casos en comparación con los demás adsorbatos (43.5·10⁻⁵, 57,8·10⁻⁵ y 65.4·10⁻⁵ mol/kg·Pa para

carbón activado, CaX y MgX). El valor más elevado de constante de Henry se ha obtenido en la adsorción de CO₂ en CaX a 298 K ($230 \cdot 10^{-5}$ mol/kg·Pa).

- Del valor de la constante de difusión de la fase adsorbida obtenido se deduce que los cationes de Ca en la CaX tienen las interacciones más energéticas adsorbato-adsorbente para todos los adsorbatos estudiados. En todos los casos la constante de difusión de la fase adsorbida en CaX es de un orden de magnitud inferior a la 13X y la MgX.

- El modelo de la isoterma de Langmuir reproduce los resultados de capacidad de adsorción en carbón activado BPL adecuadamente para todos los gases estudiados. Esto es debido a que en carbón activado BPL la adsorción no se desvía de manera significativa de las suposiciones de la isoterma de Langmuir a las condiciones estudiadas.

- En zeolita CaX y MgX la isoterma de Langmuir reproduce adecuadamente las capacidades de adsorción obtenidas para N₂, CO y CH₄. El modelo de la isoterma de Doble Langmuir es más adecuada para reproducir la adsorción de CO₂ en CaX y MgX al reproducir mejor la curvatura más acusada que presenta la isoterma.

- Del modelado de las curvas de rotura se obtiene que la cinética de adsorción no se describe adecuadamente con la constante difusional de la fase adsorbida obtenida de los pulsos. La constante difusional que reproduce la cinética de adsorción en microporos presenta un orden de magnitud más en curvas de rotura que en los pulsos de adsorción. Esto coincide con el hecho de que las isothermas obtenidas en lecho fijo de CO y CO₂ no alcanzan la capacidad descrita por las isothermas obtenidas en el equipo manométrico. Esto se atribuye a que las limitaciones cinéticas de CO y CO₂ en la zeolita CaX son superiores para el tiempo de contacto entre el alimento y el adsorbente existente en los experimentos.

- Los experimentos de curva de rotura multicomponente en carbón activado BPL han sido reproducidos con el modelo matemático. El modelo de Langmuir Extendido reproduce adecuadamente las capacidades de adsorción de N₂, CH₄ y CO₂. La dispersión del frente de concentración se describe adecuadamente con las constantes de difusión de la fase adsorbida obtenidas de los experimentos de pulsos de adsorción.

- Se ha obtenido un valor del parámetro η de la isoterma de Langmuir Extendido de 1, 0.35, 0.54 y 1.13 para H₂, CH₄, CO y CO₂. Estos parámetros reproducen la

adsorción multicomponente a 338, 313 y 298 K con mucha exactitud. Se ha encontrado que en la adsorción multicomponente se reduce la capacidad de adsorción de CH_4 y CO y se aumenta ligeramente la capacidad de CO_2 . La reducción en la capacidad de CH_4 y CO se explica por el desplazamiento que sufren por la adsorción de CO_2 que es más energética.

- En las curvas de zeolita de MgX se ha encontrado que la capacidad de adsorción de los adsorbatos se reduce para el CH_4 , CO y CO_2 . Los coeficientes η en el modelo de Langmuir Extendido ha sido de 1, 0.536, 0.602 y 0.472 para H_2 , CO , CO_2 y CH_4 respectivamente. El modelo reproduce con mucha precisión las capacidades de adsorción a 338, 313 y 298 K. A pesar del ajuste, la isoterma MgX presenta una disminución de la capacidad de todos los adsorbatos. Este comportamiento se atribuye a que la estructura de la zeolita MgX pueda haber quedado dañada a raíz del intercambio iónico, de acuerdo al bajo volumen de microporos respecto a la zeolita sin intercambiar. La pérdida de capacidad de adsorción puede deberse a una desactivación del adsorbente.

- Se ha estudiado el ciclo PSA con carbón activado BPL, zeolita CaX y el MOF UTSA-16. Se ha logrado alcanzar el estado estacionario del ciclo PSA con todos los adsorbentes empleados. En el caso de la UTSA-16, es la primera vez que se consigue llevar a cabo un ciclo PSA con este adsorbente, de acuerdo a la bibliografía existente.

- En los experimentos PSA con carbón activado se ha obtenido una producción y recuperación positiva de H_2 . El modelo matemático ha sido capaz de reproducir los resultados experimentales obtenidos en los experimentos PSA tanto en el lecho pequeño y el lecho grande. El modelo matemático reproduce la pureza de $>99.999\%$ obtenida experimentalmente y las recuperaciones de H_2 tanto en el lecho grande como en el lecho pequeño. El modelo reproduce las variaciones de concentración de los distintos adsorbatos, la evolución de la presión durante el ciclo, la temperatura en el lecho y el caudal a la salida del sistema registrado durante los experimentos.

- En el lecho pequeño las recuperaciones experimentales obtenidas han sido 22.5 y 25.08 % y las simuladas 22 y 21.08 %. En el lecho grande los valores de recuperación experimentales han sido 33 y 26.3% y las simuladas 32.1 y 28.3%. La recuperación de H_2 en el lecho grande obtenida ha sido mayor ya que se aumenta el volumen de

adsorbente utilizado y se puede purificar mayor cantidad de H_2 procedente de la mezcla por ciclo.

- En los experimentos con el lecho grande de carbón activado BPL se ha encontrado una mejor reproducción de los resultados que en el lecho pequeño. Esto es debido principalmente a que, para el cálculo de la recuperación de H_2 , el peso del volumen muerto en las simulaciones es menor.

- En los experimentos con UTSA-16 se ha obtenido una recuperación neta positiva de H_2 de alta pureza. El adsorbente no ha presentado desactivación ni rotura de las partículas sólidas. Por tanto, el método de síntesis de MOF UTSA-16 reportado en bibliografía da lugar a un sólido capaz de aguantar ciclos de adsorción PSA con presiones que llegan hasta los 13 bar.

- En uno de los experimentos se ha detectado una concentración de CO en el refinado de 1160 ppm y el modelo reproduce un valor de 515 ppm lo que se ha considerado un resultado excelente. El modelo matemático ha sido capaz de reproducir los resultados experimentales, así como la aparición de impurezas de CO debido a la rotura del lecho.

- En los experimentos con zeolita CaX se ha conseguido obtener una pureza >99.999 % aunque las recuperaciones calculadas de H_2 han sido las más bajas debido al poco tiempo de la etapa de adsorción. El modelo matemático no ha sido capaz de reproducir los resultados de recuperación y productividad experimentales de manera tan acertada como en el caso del carbón activado BPL y UTSA-16.

- En el caso de la zeolita CaX se ha calculado el rendimiento del ciclo modificando el valor del volumen muerto reduciendo su valor un 10%. La recuperación del experimento 1 y 2 ha pasado del 0.5 % al 7.5 % y del -4 % al 3 % respectivamente lo que indica el enorme peso que tiene el volumen muerto en el sistema estudiado.

7 Bibliografía

- 1 Persistence Market Research. Growing demand from refinery hydro-processing industry powering the hydrogen market. <https://pmrblog.com/2015/03/20/growing-demand-from-refinery-hydro-processing-industry-powering-the-hydrogen-market/>. Consultado 03/2017
- 2 Zerta M., Schmidt P.R., Stiller C., Landinger H., Alternative World Energy Outlook (AWEO) and role of hydrogen in a changing energy landscape, *Int. J. Hydrogen Energy*, 33 (2008) 3021-3025
- 3 Ramachandran R., Menon R.K., An overview of industrial uses of hydrogen, *Int. J. Hydrogen Energy*, 23, 7 (1998) 593-598
- 4 Takatsuka T., Inoue S., Wada Y., Deep hydrodesulfurization process for diesel oil. *Catal. Today*, 39 (1997) 69-75
- 5 Katzer J.R., Sivasubramanian R., Process and catalyst needs for hydrodenitrogenation, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 20, 2 (1979) 155-208
- 6 Ma X., Sun L., Song C., A new approach to deep desulfurization of gasoline, diesel fuel and jet fuel by selective adsorption for ultra-clean fuels and for fuel cell applications, *Catal. Today*, 77 (2002) 107-116
- 7 Boletín Oficial del Estado. Real Decreto 61/2006 de 31 de enero REF: BOE-A-2006-2779
- 8 Reglamento del Parlamento Europeo y del Consejo. (CE) nº 715/2007
- 9 U.S Department of Energy. Alternative Fuels Data center, http://www.afdc.energy.gov/fuels/fuel_comparison_chart.pdf. Consultado 03/2017
- 10 The International Energy Agency. Hydrogen Production and Distribution, abril 2007. www.iea.org/publications/freepublications/publication/essentials5.pdf. Consultado 03/2017
- 11 Rostrup-Nielsen J.R., Rostrup-Nielsen T., Large-Scale Hydrogen Production, *6th World Congress of Chemical Engineering*. Melbourne Australia 2001.
- 12 Omori R., Non-fossil-resources-based hydrogen production technology, *Science & Technology Trends*, Quarterly Review 7 (2003)
- 13 Basile A., Iulanelli A., Advances in hydrogen production, storage and distribution, Woodhead 2014
- 14 Grashoff G.J., Pilkington C.E., Corti C. W., The purification of hydrogen, *Platinum Metals Rev.*, 27, 4 (1983) 157-169
- 15 Sircar S., Waldron W.E., Rao M.B., Anand M., Hydrogen production by hybrid SMR-PSA-SSF membrane system, *Sep. Purif. Technol.*, 17 (1999) 11-20
- 16 Adhikari S., Fernando S., Hydrogen membrane separation techniques, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45 (2006) 875-881

- 17 Uehara I., Separation and purification of hydrogen, Energy carriers and conversion systems Vol. 1. <https://www.eolss.net/Sample-Chapters/C08/E3-13-05-01.pdf>. Consultado 03/2017
- 18 Yang R.T., Gas separation by adsorption processes 1987 Butterworth USA
- 19 London F., Zur theorie and systematik der molekularkräfte, *F. Z. Physik*, 63, 3 (1930) 245-279
- 20 Ruthven D.M., Principles of adsorption and adsorption processes, Wiley 1984 USA.
- 21 Brunauer S., Deming L.S., Deming W.E., Teller E., On a theory of the Van der Waals adsorption of gases, *J. Am. Chem. Soc.*, 62, 7 (1940) 1723-1732
- 22 Langmuir I., The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *J. Am. Chem. Soc.*, 40, 9 (1918) 1361-1403
- 23 Polanyi M., The potential theory of adsorption, *Science*, 141, 3585 (1963) 1010-1013
- 24 Henry W., Experiments on the quantity of gases adsorbed by water at different temperatures and under different pressures, *Philos. Trans. R. Soc. London*, 93 (1803) 29-42
- 25 Yang R.T., Adsorbents fundamentals and applications, Wiley 2003 USA
- 26 Brunauer S., Emmett P.H., Teller E., Adsorption of gases in multimolecular layers, *J. Am. Chem. Soc.*, 60 (1938) 309-319
- 27 Kemball C., Rideal E.K., Guggenheim E.A., Thermodynamics of monolayers, *Trans. Faraday Soc.*, 44 (1948) 948-954
- 28 Broughton D.B., Adsorption isotherms for binary gas mixtures, *Ind. Eng. Chem.*, 40, 8 (1948) 1506-1508
- 29 Ruthven D.M., Sorption and diffusion in molecular sieve zeolites, *Sep Purif Methods*, 5, 2 (1976) 189-246
- 30 Suzuki M., Adsorption engineering. Elsevier 1989
- 31 Glueckauf E., Coates J.I., Theory of chromatography. Part IV. The influence of incomplete equilibrium on the front boundary of chromatograms and on the effectiveness of separation, *J. Chem. Soc.*, 241 (1947) 1315-1320
- 32 Farooq S., Ruthven D.M., Heat effects in adsorption column dynamics. 1. Comparison of one- and two-dimensional models, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 29 (1990) 1076-1084
- 33 Ruthven D.M., Farooq S., Knaebel K.S., Pressure swing adsorption. VCH 1994 USA
- 34 Hasche R.L., Dargan W.H., Separation of gases, US Patent 1.794.377 A, 1927

- 35 Perley G.A., Method of making commercial hydrogen, US Patent 1.896.916, 1928
- 36 Skarstrom C.W., Method and apparatus for fractioninating gaseous mixtures by adsorption, US Patent 2.944.627, 1958
- 37 Domine D., Montgareuil P.G., Process for separating a binary gaseous mixture by adsorption, US Patent 3.155.468 A, 1957
- 38 Grande C.A., Advances in pressure swing adsorption for gas separation, *ISRN Chemical Engineering*, Article ID: 982934 2012
- 39 Rege S., Yang R.T., A simple parameter for selecting an adsorbent for gas separation by pressure swing adsorption, *Sep Sci Technol.*, 36, 15 (2001) 3355-3365
- 40 Simpson A.P., Lutz A.E., Exergy analysis of hydrogen production via steam methane reforming, *Int. J. Hydrogen Energy*, 32 (2007) 4811-4820
- 41 UOP honeywell. UOP polybed pressure swing adsorption (PSA) systems, <https://www.uop.com/?document=polybed-psa-system-for-gas-extraction-purification&download=1>. Consultado 03/2017
- 42 Air Liquide. Pressure Swing Adsorption (PSA) - hydrogen purification, <https://www.engineering-airliquide.com/pressure-swing-adsorption-psa-hydrogen-purification>. Consultado 03/2017
- 43 Sircar S., Golden T.C., Purification of hydrogen by pressure swing adsorption, *Sep. Sci. Technol.*, 35, 5 (2006) 667-687
- 44 Keller J.U., Staudt R., Gas adsorption equilibria. Experimental methods and adsorptive isotherms, Springer 2005 USA
- 45 Kulprathipanja S., Zeolites in industrial separation and catalysis, Wiley-VHC 2010 USA
- 46 Gaffney T.R., Porous solids for air separation, *Curr. Opin. Solid State Mater Sci.*, 1, 1 (1996) 69-75
- 47 Sudibandriyo M., Pan Z., Fitzgerald J.E., Robinson Jr. R.L., Gasem K.A.M., Adsorption of methane, nitrogen, carbon dioxide and their binary mixtures on dry activated carbon at 318,2 K and pressures up to 13,6 Mpa, *Langmuir*, 19 (2003) 5323-5331
- 48 Knaebel K.S., Pressure swing adsorption, US Patent 5.032.150, 1991
- 49 Smith A.R., Klosek J., A review of air separation technologies and their integration with energy conversion processes, *Fuel Process. Technol.*, 70, 2 (2001) 115-134.
- 50 Bansal R.C., Goyal M., Activated carbon adsorption, Taylor and Francis 2005. USA

- 51 Lemley A., Wagenet L., Kneen B., Activated carbon treatment of drinking water, *Water Treatment Notes*, 1995
- 52 Tamon H., Okazaki M., Influence of acidic surface oxides of activated carbon on gas adsorption characteristics, *Carbon*, 34, 6 (1996) 741-746
- 53 Wang S., Peng Y., Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment, *Chem. Eng. J.*, 156 (2010) 11-24
- 54 Johan E., Yamada T., Munthali M.W., Kabwadza-Corner P., Aono H., Masue N., Natural zeolites as potential materials for decontaminations of radioactive cesium, *Procedia Environmental Sciences*, 28 (2015) 52-56
- 55 Montalvo S., Guerrero L., Borja R., Sánchez E., Milán Z., Cortés I., Rubia M.A., Application of natural zeolites in anaerobic digestion processes: A review, *Applied Clay Science*, 58 (2012) 125-133
- 56 Colella C., Wise W.S., The IZA handbook of natural zeolites: A tool of knowledge on the most important family of porous minerals, *Microporous Mesoporous Mater.*, 189 (2014) 4-10
- 57 Vansant E.F., Pore size adsorption engineering in zeolites. Wiley 1990. USA
- 58 Barthomeuf D., Framework induced basicity in zeolites, *Microporous Mesoporous Mater.*, 66 (2003) 1-14
- 59 Furukawa H., Cordova K.E., O'Keeffe M., Yaghi O.M., The chemistry and applications of metal-organic-frameworks, *Science* 341, 6149 (2013)
- 60 Lee J.Y., Farha O.K., Roberts J., Scheidt K.A., Nguyen S.T., Hupp J.T., Metal-organic framework materials as catalysts, *Chem. Soc. Rev.*, 38 (2009) 1450-1459
- 61 Ma S., Wang X., Collier C.D., Manis E.S., Zhou H.-C., Ultramicroporous metal-organic framework based on 9,10-anthracenedicarboxylate for selective gas adsorption, *Inorg Chem.*, 46, 21 (2007) 8499-8501
- 62 Herm Z.R., Wiers B.M., Mason J.A., van Baten J.M., Hudson M.R., Zajdel P., Brown C.M., Masciocchi N., Krishna R., Long J.R., Separation of hexane isomers in metal-organic framework with triangular channels, *Science*, 340, 6135 (2013) 960-964
- 63 Li J., Cheng S., Zhao Q., Long P., Dong J., Synthesis and hydrogen-storage behaviour of metal-organic framework MOF-5, *Int. J. Hydrogen Energy*, 34, 3 (2008)
- 64 Yang J., Grezch A., Mulder F.M., Dingemans T.J., Methyl modified MOF-5: a water stable hydrogen storage material, *Chem. Commun.*, 47 (2011) 5244-5246
- 65 Yang S.J., Choi J.Y., Chae H.K., Cho J.H., Nahm K.S., Park C.R., Preparation and enhanced hydrostability and hydrogen storage capacity of CNT@MOF-5 hybrid composite. *Chem. Mater.*, 21, 9 (2009) 1893-1897

- 66 Zhao D., Yuan D., Zhou H-C., The current status of hydrogen storage in metal-organic frameworks, *Energy Environ. Sci.*, 1 (2008) 222-235
- 67 Xiang S., Wu X., Zhang J., Fu R., Hu S., Zhang Z., A 3D canted antiferromagnetic porous metal-organic framework with anatase topology through assembly of an analogue of polyoxometalate, *J. Am. Chem. Soc.*, 127 (2005) 16352-16353
- 68 Xiang S., He Y., Zhang Z., Wu H., Zhou W., Krishna R., Chen B., Microporous metal-organic framework with potential for carbon dioxide capture at ambient conditions, *Nature Communications*, 3, 954 (2012)
- 69 Song L., Zhang Z., Chen C., Liu X., Zhang N., UTSA-16 as an efficient microporous catalyst for CO₂ conversion to cyclic carbonates. *Microporous Mesoporous Mater.*, 241 (2017) 36-42
- 70 Rezaei F., Lawson S., Hosseini H., Thakkar H., Hajari A., Monjezi S., Rownaghi A.A., MOF-74 and UTSA-16 film growth on monolithic structures and their CO₂ adsorption performance, *Chem, Eng. J.*, 313 (2017) 1346-1353
- 71 Grande C.A., Águeda V.I., Spejkavik A., Blom R., An efficient recipe for formulation of metal-organic frameworks. *Chem. Eng. Sci.*, 124 (2015) 154-158
- 72 Rani S., Prusty B.K., Pal S.K., Comparison of void volume of volumetric adsorption studies on shales from India, *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 26 (2015) 725-729
- 73 Park J-H., Kim J-N., Cho S-H., Performance analysis of four-bed H₂ PSA process using layered beds, *AIChE J.*, 46, 4 (2000)790-802
- 74 Karger J., Ruthven D.M., Diffusion in zeolites and other microporous solids, Nueva York: Wiley, 1992
- 75 Sircar S., Hufton J.R., Why does the linear driving force model for adsorption kinetics work?, *Adsorption*, 6 (2000) 137-147
- 76 Ribeiro A.M., Grande C.A., Lopes F.V.S., Loureiro J.M., Rodrigues A.E., A parametric study of layered bed PSA for hydrogen purification, *Chem.Eng. Sci.*, 63 (2008) 5258-5273
- 77 Casas N., Schell J., Pini R., Mazzotti M., Fixed bed adsorption of CO₂/H₂ mixtures on activated carbon: experiments and modeling, *Adsorption*, 18 (2012) 143-161
- 78 Delgado J.A., Águeda V.I., Uguina M.A., Sotelo J.L., Fernández P., Adsorption and diffusion of nitrogen, methane and carbon dioxide in aluminophosphate molecular sieve AlPO₄-11, *Adsorption*, 9 (2013) 407-422
- 79 Dwivedi P.N., Upadhyay S.N., Particle-fluid mass transfer in fixed and fluidized columns, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 16 (1977) 157-165
- 80 Madsen N.K., Sincovec R.F., Algorithm 540:PDECOL, general collocation software for partial differential equations [D3] *ACM Trans. Math. Soft.*, 5 1979 326

- 81 Finlayson B.A., Nonlinear analysis in chemical engineering McGraw Hill 1980 New York
- 82 Hindmarsh A.C., Serial Fortran solvers for ODE initial value problems, http://computation.llnl.gov/casc/odepack/odepack_home.html. Consultado en diciembre 2016
- 83 Delgado J.A., Rodrigues A.E., Analysis of the boundary conditions for the simulation of the pressure equalization step in PSA cycles, *Chem. Eng. Sci.*, 63 (2008) 4452-4463
- 84 Zhang S-Y., Talu O., Hayhurst D.T., High pressure adsorption of methane in NaX, MgX, CaX, SrX and BaX, *Journal Phys. Chem.*, 95 (1991) 1772-1726
- 85 Chandrasekhar S., Pramada P.N., Thermal studies of low silica zeolites and their magnesium exchanged forms. *Ceram. Int.*, 28 (2002) 177-186
- 86 Ozdemir O.D., Piskin S., Zeolite X synthesis with different sources, *IJCEBS*, 1 (2) (2013) 229-232
- 87 Lopes F.V.A., Grande C.A., Ribeir A.M., Loureiro J.M., Evaggelos O., Nikolakis V., Rodrigues A.E., Adsorption of H₂ CO CH₄ CO₂ N₂ and H₂ in activated carbon and zeolite for hydrogen production, *Sep. Sci. Technol.*, 44, 5 (2009) 1045-1073
- 88 Jee J-G., Kim M-B., Lee C-H., Adsorption characteristics of hydrogen mixtures in a layered bed: binary, ternary and five-component mixtures. *Ind Eng Chem Res*, 40 (2001) 868-878
- 89 Buckingham A.D., Molecular quadrupole moments, *Q. Rev. Chem. Soc.*, 13 (1959) 183-214
- 90 Langmi H.W., Walton A., Al-Mamouri M.M., Johnson S.R., Book D., Speight J.D., Edwards P.P., Gameson I., Anderson P.A., Harris I.R., Hydrogen adsorption in zeolites A, X, Y and RHO, *J. Alloys Compd.*, 356-357 (2003) 710-715
- 91 Park J-H., Kim J-N., Cho S-H., Kim J-D. Yang R.T., Adsorber dynamics and optimal design of layered beds for multicomponent gas adsorption, *Chem. Eng. Sci.*, 53, 23 (1998) 3951-3963
- 92 Lopes F.V.S., Grande C.A., Ribeiro A.M., Vilar V.J.P., Loureiro J.M., Rodrigues A.E., Effect of ion exchange on the adsorption of steam methane reforming off-gases on zeolite 13X. *J. Chem Eng Data*, 55 (210) 184-195
- 93 Lazcano A., Estudio de la difusión en zeolita 13X de H, N₂, CH₄, CO y CO₂ para la simulación de procesos PSA. Trabajo fin de master máster en ingeniería química Universidad Complutense de Madrid
- 94 Talu O., Zhang S-Y., Hayhurst D.T., Effect of cations on methane adsorption by NaY, MgY, CaY, SrY and BaY zeolites, *J Phys Chem.*, 97 (1993) 12894-12898

- 95 Zhang J., Singh R., Webley P.A., Alkali and Alkaline-earth cation exchange chabazite zeolites for adsorption based CO₂ capture, *Microporous mesoporous Mat.*, 111 (2008) 478-487
- 96 Saha D., Deng S., Adsorption equilibria and kinetics of carbon monoxide on zeolite 5A, 13X. MOF 5 and MOF 177, *J Chem. Eng. Data*, 54 (2009) 2245-2250
- 97 Siriwardane R.V., Shen M-S., Fisher E.P., Poston J.A., Adsorption of CO₂ on molecular sieves and activated carbon, *Energy Fuels*, 15 (2001) 279-284
- 98 Lee J-S., Kim J-H., Kim J-T., Suh J-K., Lee J-M., Lee C-H., Adsorption equilibria of CO₂ on zeolite 13X and zeolite X/Activated carbon composite. *J. Chem. Eng. Data*, 47 (2002) 1237-1242
- 99 Yong Z., Mata V., Rodrigues A.E., Adsorption of carbon dioxide ant high temperature-a review, *Sep. Purif. Technol.*, 26 (2002) 195-205
- 100 McEwen J., Hayman J-D., Yazaydin A.O., A comparative study of CO₂, CH₄ and N₂ adsorption in ZIF-8, zeolite 13X and BPL activated carbon, *Chem. Phys.*, 412 (2013) 72-76
- 101 Delgado J.A., Águeda V.I., Uguina M.A., Sotelo J.L., Brea P., Grande C.A., Adsorption and diffusion of H₂, CO, CH₄ and CO₂ in BPL activated carbon and 13X zeolite: Evaluation of performance in pressure swing adsorption hydrogen purification by simulation, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 53 (2014) 15414-15426
- 102 Lopes F.V.S., Grande C.A., Rodrigues A.E., Activated carbon for hydrogen purification by pressure swing adsorption: multicomponent breakthrough curves and psa performance, *Chem. Eng. Sci.*, 66 (2012) 303-307
- 103 Nelder J.A., Mead R., A simplex method for function minimization, *The Comp. J.*, 1965, 7, 308 – 3013
- 104 Schell J., Casas N., Marx D., Mazzotti M., Precombustion CO₂ capture by pressure swing adsorption (PSA): comparison of laboratory psa experiments and simulations, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 52 (2013) 8311-8322
- 105 Marx D., Joss L., Casas N., Predicition of non-isothermal ternary gas-phase breakthrough experiments based on binary data, *Adsorption*, 20 (2014) 493-510
- 106 Sievers W., Mersmann A., Single and multicomponente adsorption equilibria of carbon dioxide, nitrogen, carbon monoxide and methane in hydrogen purification process, *Chem. Eng. Technol.*, 17 (1994) 325-337
- 107 Siriwardane R.V., Shen M-S., Fisher E.P., Adsorption of Co₂ on zeolites at moderate temperaturs, *Energy Fuels*, 19 (2005) 1153-1159
- 108 Garcia E.J., Pérez-Pellitero J., Pirngruber G.D., Jallu C., Palomino M., Rey F., Valencia S., Tuning the adsorptio propoerties of zeolites as adsorbents for CO₂ Separation: Best compromise between the working capacity and selectivity, *Ind. Eng. Che. Res.*, 53 (2014) 9860-9874

- 109 Cavenati S., Grande C.A., Rodrigues A.E., Adsorption equilibrium of methane, carbon dioxide and nitrogen on zeolite 13X at high pressures, *J Chem Eng Data*, 49 (2004) 1095-1101
- 110 Lee J-J., Kim M-K., Lee D-G., Ahn H., Kim M-J., Lee C-H., Heat-exchange pressure swing adsorption process for hydrogen separation. *AIChE J.*, 54, 8 (2008) 2054-2064
- 111 Ebrahimi M.A., Arsalan M.R.G., Fatemi S., Modeling of equilibrium and dynamic multi-component adsorption in a two-layered fixed bed for purification of hydrogen from methane reforming products. <http://folk.ntnu.no/skoge/prost/proceedings/pres2011-and-icheap10/PRES11/252Ebrahimi.pdf>. Consultado 03/2017
- 112 Arsalan M.R.G., Ebrahimi M.A., Fatemi S., Modeling of equilibrium and breakthrough curves of multi-component adsorption in a two-layered fixed bed for purification of hydrogen from CO₂, CO, N₂ and CH₄ mixture, *7th International Chemical Engineering Congress and Exhibition, 2011*, Iran
- 113 Ahn S., You Y-W., Lee D-G., Kim K-H., Oh M., Lee C-H., Layered two-and four-bed PSA processes for H₂ recovery from coal gas, *Chem. Eng. Sci.*, 68 (2012) 413-423
- 114 Gomes V.G., Yee K.W.K., Pressure swing adsorption for carbon dioxide sequestration from exhaust gases. *Sep. and Purif. Technol.*, 28 (2002) 161-171
- 115 Ko D., Siriwardane R., Biegler L.T., Optimization of a Pressure-Swing Adsorption using zeolite 13X for CO₂ sequestration. *Ind Eng Chem Res.*, 42 (2003) 339-348
- 116 Choi W-K., Kwon T-I., Yeo Y-K., Lee H., Song H.K., Na B-K., Optimal operation of the pressure swing adsorption (PSA) process for CO₂ recovery, *Korean J. Chem Eng.*, 20, 4 (2003) 617-623
- 117 Cavenati S., Grande C.A., Rodrigues A.E., Layered pressure swing adsorption for methane recovery from CH₄/CO₂/N₂ streams. *Adsorption* 11 (2005) 549-554
- 118 Kim W-G., Yang J., Han S., Cho C., Lee C-H., Lee H., Experimental and theoretical study on H₂/CO₂ separation by a five step one column psa process, *Korean J. Chem Eng.*, 12, 5 (1995) 503-5111
- 119 Yang J., Lee C-H., Separation of hydrogen mixtures by a two-bed pressure swing adsorption process using zeolite 5A, *Ind Eng Chem.*, 36 (1997) 2789-2798
- 120 Casas N., Schell J., Joss L., Mazzotti M., A parametric study of a PSA process for pre-combustion CO₂ capture. *Sep. and Purif. Technol.*, 104 (2013) 183-192
- 121 Águeda V.I., Delgado J.A., Uguina M.A., Brea P., Spjelkavik A.I., Blom R., Grande C.A., Adsorption and diffusion of H₂, N₂, CO, CH₄ and CO₂ in UTSA 16 metal-organic frameworks extrudates, *Chem. Eng. Sci.*, 124 (2015) 159-169

Bibliografía publicada respecto a este trabajo

- 1 Delgado J.A., Águeda V.I., Uguina M.A., Sotelo J.L., Brea P., Grande C.A., Adsorption and diffusion of H₂, CO, CH₄ and CO₂ in BPL activated carbon and 13X zeolite: Evaluation of performance in pressure swing adsorption hydrogen purification by simulation, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 53 (2014) 15414-15426
- 2 Águeda V.I., Delgado J.A., Uguina M.A., Brea P., Spjelkavik A.I., Blom R., Grande C.A., Adsorption and diffusion of H₂, N₂, CO, CH₄ and CO₂ in UTSA-16 metal-organic frameworks extrudates, *Chem. Eng. Sci.*, 124 (2015) 159-169
- 3 Delgado J.A., Águeda V.I., Uguina M.A., Sotelo J.L., Brea P., Hydrogen recovery from off-gases with nitrogen-rich impurity by pressure swing adsorption using CaX and 5A zeolites, *Adsorption*, 21 (2015) 107-123
- 4 Brea P., Delgado J.A., Águeda V.I., Uguina M.A., Modeling of breakthrough curves of N₂, CH₄, CO, CO₂ and a SMR type off-gas mixture on a fixed bed of BPL activated carbon, *Sep. Purif. Technol.*, 179 (2017) 61-71

8 Nomenclatura

Lista de símbolos

A	Área ocupada del adsorbato en el adsorbente (m^2)
A_0	Parámetro de la ecuación de despresurización PSA (Pa)
A_1	Parámetro de la ecuación de despresurización PSA (Pa)
b	Constante de de adsorción de Langmuir
B	Parámetro geométrico difusión en macroporos
c	Concentración de adsorbato en fase gas (mol/m^3)
$c_{i,j}$	Concentración de compuesto i en el tanque j (mol/m^3)
C	Parámetro geométrico difusión en microporos
C_T	Concentración en el tanque (mol/m^3)
C_{macro}	Concentración de adsorbente en macroporos (mol/m^3)
C_{pg}	Capacidad calorífica del gas a presión constante (J/molK)
C_{ps}	Capacidad calorífica del sólido a presión constante (J/molK)
C_{pw}	Capacidad calorífica de la pared del adsorbedor (J/molK)
C_{vg}	Capacidad calorífica del gas a volumen constante (J/molK)
D_c/r_c^2	Constante difusional de la fase adsorbida (s^{-1})
D_K	Coeficiente de difusión Knudsen (m^2/s)
D_L	Coeficiente de dispersión axial (m^2/s)
D_m	Difusividad molecular (m^2/s)
D_p	Coeficiente de difusión en poros (m/s)
D_s	Coeficiente de difusión superficial (m/s)
h_{sg}	Coeficiente de transmisión de calor de la partícula ($\text{W}/\text{m}^2\text{K}$)
h_w	Coeficiente de transmisión de calor gas-pared ($\text{W}/\text{m}^2\text{K}$)
K_c	constante de Henry adimensional
k	Constante de Boltzmann ($\text{m}^2\text{kg}/\text{s}^2\text{K}$)
k_f	Coeficiente de transferencia de materia externa (m/s)
k_g	Conductividad térmica del gas (W/mK)
K_H	Constante de Henry ($\text{mol kg}^{-1} \text{Pa}^{-1}$)
k_i	Constante proporcional del controlador másico
k_{macro}	Coeficiente de transferencia de materia en macroporos (m/s)
$k_{s,i}$	Coeficiente de materia interno ($\text{m}^3 \text{kg}^{-1} \text{s}^{-1}$)
L	Longitud del lecho (L)
M	Masa molecular (kg/kmol)
m	Caudal molar (mol/s)
N_T	Número de tanques
P	Presión total (Pa)
P_{exp}	Presión experimental (Pa)
p_i	Presión parcial de un compuesto i (Pa)
P_H	Presión alta (Pa)
P_L	Presión baja (Pa)
P_{lab}	Presión de laboratorio (Pa)
Pe	Número de Peclet
Pr	Número de Prandtl
P_s	Presión de saturación (Pa)
q	Concentración de adsorbato o capacidad de adsorción (mol/kg)
Q	Caudal volumétrico del gas (m^3/s)

Q_{st}	Calos isostérico de adsorción (J/mol)
q_{max}	Concentración máxima adsorbida (mol/kg)
\bar{q}_i	Concentración media adsorbida (mol/kg)
q_i^*	Concentración adsorbida en equilibrio con fase gas (mol/kg)
R	Constante universal de los gases ($J\ mol^{-1}\ K^{-1}$)
R_{ads}	Velocidad de adsorción (mol/s)
R_{des}	Velocidad de desorción (mol/s)
Re	Número de Reynolds
r_p	Radio de poro (m)
R_p	Radio de partícula (m)
R_w	Radio de lecho (m)
S	Sección transversal del lecho (m^2); señal del controlador de flujo másico (%)
S_{BET}	Superficie del adsorbente por el análisis BET (m^2/g)
Sc	Número de Schmidt
t	Tiempo (s)
t_1	Parámetro de la ecuación de despresurización PSA (s)
t_2	Parámetro de la ecuación de despresurización PSA (s)
t_D	Tiempo de retraso (s)
t_m	Tiempo de llenado del volumen muerto (s)
t_R	Tiempo de rotura (s)
t_s	Tiempo de saturación (s)
T	Temperatura (K)
T_{exp}	Temperatura experimental (K)
T_g	Temperatura del gas (K)
T_{lab}	Temperatura de laboratorio (K)
T_s	Temperatura del sólido (K)
T_w	Temperatura de la pared del adsorbedor (K)
U	Coeficiente de transmisión de calor pared-exterior (W/m^2K)
u	Velocidad superficial del gas (m/s)
u_c	Velocidad del frente de concentración (m/s)
v_0	Velocidad intersticial del gas (m/s)
V_D	Volumen del reactor tubular (m^3)
V_T	Volumen de tanque agitado (m^3)
V_M	Volumen muerto (m^3)
$V_{M,total}$	Volumen muerto total del sistema (m^3)
$V_{M,l}$	Volumen muerto de lecho (m^3)
$V_{M,o}$	Volumen muerto de conducciones e instrumentación (m^3)
V_{micro}	Volumen microporos (m^3/g)
V_{poro}	Volumen poros (m^3/g)
w_{ads}	Masa de adsorbente (kg)
x	Coordenada axial adimensional
x_f	Coordenada adimensional axial de los cristales
x_i	Fracción molar de la fase adsorbida
y_{calc}	Señal calculada
y_{exp}	Señal experimental
y_i	Fracción molar en el gas
z	Coordenada axial del lecho (m)

Símbolos griegos

α	Probabilidad de fijación
β	Constante de velocidad de desorción
ΔH_{ads}	Entalpía de adsorción (J/mol)
ΔH_r	Entalpía de reacción (J/mol)
ΔL	Longitud equivalente de volumen muerto del lecho (m)
μ	Primer momento de pulso de gas (s)
ε	Fuerza de adsorción (J)
ε_l	Porosidad del lecho
ε_p	Porosidad de partícula
ε_w	Espesor de la pared del lecho (m)
η	Parámetro de la isoterma de Langmuir Extendido, coeficiente de difusividad
θ	Grado de recubrimiento
λ	Coeficiente de transmisión de calor axial (W/mK)
μ	Potencial químico
Φ_{column}	Diámetro de la columna (m)
π	Presión superficial de la fase adsorbida
ρ_c	Densidad de cristales (kg/m ³)
ρ_g	Densidad del gas (kg/m ³)
ρ_l	Densidad del lecho (kg/m ³)
ρ_p	Densidad de partícula (kg/m ³)
σ_{12}	Diámetro de colisión (m)
τ	Tortuosidad
u	Frecuencia de colisión
ϕ_D	Potencial de dispersión (J)
$\phi_{D'}$	Potencial campo-dipolo (J)
ϕ_P	Potencial de polarización (J)
ϕ_Q	Potencial campo-cuadrupolo (J)
ϕ_R	Potencial de repulsión (J)

Abreviaturas

BPR	Back Pressure Regulator
FRX	Fluorescencia de Rayos X
GLP	Gases Licuados de Petróleo
MFC	Mass Flow Controller
MFM	Mass Flow Metter
MOF	Metal Organic Framework
PSA	Pressure Swing Adsorption
SMR	Steam Methane Reforming
TSA	Temperature Swing Adsorption
W.C	Capacidad de trabajo
ZTM	Zona de Transferencia de Materia

9 Anexo

Tabla S1. Valor del primer momento, constante adimensional y constante de Henry de los experimentos de pulsos de adsorción con carbón actviado BPL.

Gas	T (K)	$Q \cdot 10^{-6}$ (m ³ /s)	μ (s)	K_c	$K_H \cdot 10^6$ (mol/kgPa)
He	288	0.5	21.4	----	----
He	288	1	13.75	----	----
He	288	1.5	11.40	----	----
He	288	2	9.6	----	----
He	308	0.5	20.88	----	----
He	308	1	13.32	----	----
He	308	1.5	11.21	----	----
He	308	2	9.33	----	----
He	323	0.5	20.15	----	----
He	323	1	13.15	----	----
He	323	1.5	11.20	----	----
He	323	2	9.30	----	----
He	343	0.5	19.60	----	----
He	343	1	12.70	----	----
He	343	1.5	10.85	----	----
He	343	2	9.10	----	----
N ₂	288	0.5	36.86	10.90	3.18
N ₂	288	1	22.47	12.45	3.63
N ₂	288	1.5	17.31	12.29	3.59
N ₂	288	2	14.79	13.77	4.00
N ₂	308	0.5	31.38	9.17	2.45
N ₂	308	1	19.12	10.17	2.78
N ₂	308	1.5	14.72	8.87	2.46
N ₂	308	2	12.86	12.09	3.27
N ₂	323	0.5	28.13	6.72	1.71
N ₂	323	1	18.10	8.01	2.04
N ₂	323	1.5	13.71	6.10	1.51

Tabla S1 continuación					
Gas	T (K)	$Q \cdot 10^{-6}$ (m ³ /s)	μ (s)	K _c	K _H · 10 ⁶ (mol/kgPa)
N ₂	323	2	11.74	7.88	1.97
N ₂	343	0.5	25.64	5.77	1.37
N ₂	343	1	16.05	6.04	1.45
N ₂	343	1.5	12.77	5.23	1.23
N ₂	343	2	10.99	6.04	1.49
CH ₄	288	0.5	104.66	65.40	19.30
CH ₄	288	1	59.94	72.63	21.40
CH ₄	288	1.5	43.48	76.03	22.40
CH ₄	288	2	34.36	76.84	22.60
CH ₄	308	0.5	70.56	41.08	11.28
CH ₄	308	1	40.15	44.89	12.38
CH ₄	308	1.5	28.92	40.67	11.26
CH ₄	308	2	23.46	46.97	11.75
CH ₄	323	0.5	54.15	30.36	7.94
CH ₄	323	1	31.04	32.78	8.57
CH ₄	323	1.5	23.59	31.94	8.33
CH ₄	323	2	18.53	31.83	8.29
CH ₄	343	0.5	40.64	20.08	4.92
CH ₄	343	1	24.86	23.58	5.81
CH ₄	343	1.5	19.07	23.26	5.69
CH ₄	343	2	15.35	23.14	5.74
CO	288	0.5	45.82	17.38	5.10
CO	288	1	27.68	20.17	5.91
CO	288	1.5	20.94	20.32	5.96
CO	288	2	18.25	24.07	7.05
CO	308	0.5	36.49	13.00	3.51
CO	308	1	22.25	14.03	3.84
CO	308	1.5	16.96	12.97	3.59
CO	308	2	14.30	14.96	4.08
CO	323	0.5	35.57	13.35	3.46
CO	323	1	19.93	11.40	2.93

Tabla S1 continuación					
Gas	T (K)	$Q \cdot 10^{-6}$ (m ³ /s)	μ (s)	K _c	K _H · 10 ⁶ (mol/kgPa)
CO	323	1.5	15.67	11.15	2.84
CO	323	2	13.17	12.43	3.17
CO	343	0.5	28.21	7.65	1.84
CO	343	1	17.3	8.16	1.99
CO	343	1.5	13.50	7.10	1.70
CO	343	2	16.62	26.40	1.70
CO ₂	288	0.5	424.01	301.31	89.1
CO ₂	288	1	240.00	352.10	104
CO ₂	288	1.5	167.65	364.29	108
CO ₂	288	2	126.86	350.67	103
CO ₂	308	0.5	175.91	135.70	37.4
CO ₂	308	1	113.06	168.28	46.5
CO ₂	308	1.5	80.01	176.18	48.7
CO ₂	308	2	57.08	160.73	44.4
CO ₂	323	0.5	133.00	101.95	27
CO ₂	323	1	75.50	113.45	29.9
CO ₂	323	1.5	54.27	114.72	30
CO ₂	323	2	40.40	109.50	28.7
CO ₂	343	0.5	83.24	60.94	15.1
CO ₂	343	1	47.37	65.94	16.3
CO ₂	343	1.5	33.88	64.95	16
CO ₂	343	2	27.63	67.62	16.8

Tabla S2. Valor del primer momento, constante adimensional y constante de Henry de los experimentos de pulsos de adsorción con zeolita CaX.

Gas	T (K)	$Q \cdot 10^{-6}$ (m ³ /s)	μ (s)	K_C	$K_H \cdot 10^6$ (mol/kgPa)
He	298	0.5	5.60	----	----
He	298	1	3.03	----	----
He	298	1.5	2.24	----	----
He	298	2	1.95	----	----
He	313	0.5	5.02	----	----
He	313	1	2.99	----	----
He	313	1.5	2.16	----	----
He	313	2	1.87	----	----
He	338	0.5	4.84	----	----
He	338	1	2.77	----	----
He	338	1.5	2.23	----	----
He	338	2	1.79	----	----
He*	298	1.5	2.11	----	----
He*	298	2	1.74	----	----
He*	313	1.5	2.15	----	----
He*	313	2	1.67	----	----
He*	338	1.5	1.96	----	----
He*	338	2	1.59	----	----
N ₂	298	0.5	40.62	56.88	10.30
N ₂	298	1	20.01	56.08	10.17
N ₂	298	1.5	14.09	57.81	10.48
N ₂	298	2	11.08	57.35	10.39
N ₂	313	0.5	29.84	43.70	7.54
N ₂	313	1	14.67	39.53	6.88
N ₂	313	1.5	10.69	42.30	7.55
N ₂	313	2	8.24	40.48	6.99
N ₂	338	0.5	15.06	19.62	3.14
N ₂	338	1	7.82	19.12	3.06
N ₂	338	1.5	5.75	19.87	3.18
N ₂	338	2	4.55	20.28	3.24

*Primer momento de pulso de He para determinar el volumen muerto en los experimentos con CO₂.

Tabla S2 continuación.					
Gas	T (K)	$Q \cdot 10^{-6}$ (m ³ /s)	μ (s)	K _c	K _H · 10 ⁶ (mol/kgPa)
CH ₄	298	0.5	49.38	73.76	13.30
CH ₄	298	1	24.33	70.18	12.70
CH ₄	298	1.5	17.32	73.57	13.30
CH ₄	298	2	12.87	71.78	13.00
CH ₄	313	0.5	31.06	46.75	8.07
CH ₄	313	1	16.29	45.27	7.81
CH ₄	313	1.5	11.51	48.28	8.33
CH ₄	313	2	8.91	47.80	8.25
CH ₄	338	0.5	17.63	24.21	3.87
CH ₄	338	1	8.90	22.61	3.61
CH ₄	338	1.5	6.36	23.19	3.71
CH ₄	338	2	5.00	23.66	3.78
CO	298	0.5	552.37	884.66	163.00
CO	298	1	276.71	886.52	164.00
CO	298	1.5	199.55	969.88	179.00
CO	298	2	158.23	991.84	183.00
CO	313	0.5	309.67	498.04	87.54
CO	313	1	165.73	547.72	96.23
CO	313	1.5	93.82	469.68	82.60
CO	313	2	70.46	485.53	85.30
CO	338	0.5	100.47	170.49	27.70
CO	338	1	54.62	192.22	31.30
CO	338	1.5	37.48	194.50	31.70
CO	338	2	28.32	196.37	32.00
CO ₂	298	1.5	1156.56	15273.17	2770
CO ₂	298	2	558.41	10107.57	1830
CO ₂	313	1.5	285.75	3929.33	678
CO ₂	313	2	144.65	2777.16	479
CO ₂	338	1.5	247.58	3729.45	596
CO ₂	338	2	130.00	2623.18	479

*Primer momento de pulso de He para determinar el volumen muerto en los experimentos con CO₂.

Tabla S3. Valor del primer momento, constante adimensional y constante de Henry de los experimentos de pulsos de adsorción con zeolita CaX.

Gas	T (K)	$Q \cdot 10^{-6}$ (m ³ /s)	μ (s)	K_c	$K_H \cdot 10^6$ (mol/kgPa)
He	298	0.5	3.77	----	----
He	298	1	2.19	----	----
He	313	0.5	3.67	----	----
He	313	1	2.11	----	----
He	338	0.5	3.48	----	----
He	338	1	2.08	----	----
N ₂	298	0.5	10.56	11.78	3.12
N ₂	298	1	6.04	12.16	2.24
N ₂	313	0.5	8.39	8.60	1.15
N ₂	313	1	4.47	7.83	1.53
N ₂	338	0.5	6.40	5.74	0.94
N ₂	338	1	3.60	5.44	0.89
CH ₄	298	0.5	13.56	16.98	3.13
CH ₄	298	1	7.73	17.49	3.23
CH ₄	313	0.5	10.84	13.07	2.30
CH ₄	313	1	6.27	13.80	2.46
CH ₄	338	0.5	8.09	9.07	1.48
CH ₄	338	1	4.67	9.27	1.51
CO	298	0.5	28.37	42.67	7.90
CO	313	0.5	18.78	27.53	4.83
CO	313	1	10.93	29.25	5.14
CO	338	0.5	10.93	14.66	2.39
CO	338	1	6.75	16.72	2.72
CO ₂	313	1	1173.90	3885.73	680
CO ₂	338	0.5	685.60	1342.13	218
CO ₂	338	1	375.70	1337.90	218

Tabla S4. Datos experimentales de caudal alimentado curvas de rotura de N₂ en carbón activado BPL

T= 338 K		T= 313 K		T= 298 K	
Q (m ³ /s)·10 ⁶	% vol. N ₂	Q (m ³ /s)·10 ⁶	% vol. N ₂	Q (m ³ /s)·10 ⁶	% vol. N ₂
1.43	0.103	1.46	0.117	1.45	0.072
1.48	0.224	1.48	0.221	1.45	0.214
1.42	0.407	1.44	0.406	1.43	0.407
1.40	0.627	1.40	0.623	1.41	0.630
1.39	0.737	1.46	0.750	1.46	0.762
1.50	0.912	1.46	0.905	1.44	0.912

Tabla S5. Datos experimentales de caudal alimentado curvas de rotura de CO en carbón activado BPL

T=338 K		T=313 K		T=298 K	
Q (m ³ /s)·10 ⁶	% vol. CO	Q (m ³ /s)·10 ⁶	% vol. CO	Q (m ³ /s)·10 ⁶	% vol. CO
1.49	0.241	1.49	0.242	1.45	0.231
1.39	0.367	1.50	0.413	1.36	0.366
1.50	0.639	1.49	0.639	1.44	0.645
1.45	0.758	1.47	0.755	1.46	0.757
1.40	0.904	1.40	0.905	1.39	0.903

Tabla S6. Datos experimentales de caudal alimentado curvas de rotura de CH₄ en carbón activado BPL

T=338 K		T=313 K		T=298 K	
Q (m ³ /s)·10 ⁶	% vol. CH ₄	Q (m ³ /s)·10 ⁶	% vol. CH ₄	Q (m ³ /s)·10 ⁶	% vol. CH ₄
1.44	0.106	1.46	0.114	1.40	0.080
1.45	0.198	1.43	0.191	1.41	0.190
1.43	0.397	1.53	0.402	1.40	0.397
1.41	0.623	1.42	0.626	1.39	0.612
1.46	0.757	1.44	0.751	1.42	0.748
1.43	0.910	1.43	0.913	1.42	0.908

Tabla S7. Datos experimentales de caudal alimentado curvas de rotura de CO₂ en carbón activado BPL

T=338 K		T=313 K		T=298 K	
Q (m ³ /s)·10 ⁶	% vol. CO ₂	Q (m ³ /s)·10 ⁶	% vol. CO ₂	Q (m ³ /s)·10 ⁶	% vol. CO ₂
1.42	0.205			1.40	0.106
1.43	0.411	1.40	0.407	1.40	0.211
1.46	0.608	1.39	0.601	1.42	0.414
1.49	0.768	1.45	0.757	1.46	0.613
1.47	0.909	1.43	0.907	1.49	0.762

Tabla S8. Datos experimentales de caudal alimentado curvas de rotura de N₂ en zeolita CaX.

T= 338 K		T= 313 K		T= 298 K	
Q (m ³ /s)·10 ⁶	% vol. N ₂	Q (m ³ /s)·10 ⁶	% vol. N ₂	Q (m ³ /s)·10 ⁶	% vol. N ₂
1.52	0.100	1.52	0.076	1.54	0.085
1.50	0.193	1.52	0.192	1.50	0.181
1.49	0.395	1.52	0.387	1.49	0.395
1.46	0.613	1.50	0.591	1.49	0.610
1.51	0.742	1.50	0.744	1.52	0.744
1.51	0.900	1.50	0.901	1.50	0.900

Tabla S9. Datos experimentales de caudal alimentado curvas de rotura de CO en zeolita CaX.

T=338 K		T=313 K	
Q (m ³ /s)·10 ⁶	% vol. CO	Q (m ³ /s)·10 ⁶	% vol. CO
1.53	0.118	1.55	0.091
1.59	0.190	1.51	0.179
1.54	0.381	1.55	0.386
1.55	0.584	1.54	0.590
1.56	0.745	1.54	0.743
1.52	0.896	---	---

Tabla S10. Datos experimentales de caudal alimentado curvas de rotura de CH₄ en zeolita CaX.

T=338 K		T=313 K	
Q (m ³ /s)·10 ⁶	% vol. CH ₄	Q (m ³ /s)·10 ⁶	% vol. CH ₄
1.55	0.096	1.52	0.083
1.56	0.183	1.51	0.189
1.50	0.382	1.51	0.377
1.51	0.586	1.51	0.586
1.50	0.740	1.52	0.738
1.45	0.893	1.48	0.897

Tabla S11. Datos experimentales de caudal alimentado curvas de rotura de CO₂ en zeolita CaX.

T=338 K		T=313 K		T=298 K	
Q (m ³ /s)·10 ⁶	% vol. CO ₂	Q (m ³ /s)·10 ⁶	% vol. CO ₂	Q (m ³ /s)·10 ⁶	% vol. CO ₂
1.47	0.092	1.52	0.106	1.56	0.119
1.48	0.203	1.52	0.191	1.52	0.207
1.31	0.310	1.50	0.398	1.46	0.389
1.52	0.596	1.49	0.619	1.52	0.600
1.56	0.746	1.53	0.750	1.52	0.763
1.52	0.903	1.52	0.894	1.51	0.903

Tabla S12. Datos experimentales de caudal alimentado curvas de rotura de N₂ en zeolita MgX.

T= 338 K		T= 313 K		T= 298 K	
Q (m ³ /s)·10 ⁶	% vol. N ₂	Q (m ³ /s)·10 ⁶	% vol. N ₂	Q (m ³ /s)·10 ⁶	% vol. N ₂
1.50	0.100	1.49	0.091	1.47	0.090
1.49	0.199	1.49	0.198	1.49	0.201
1.48	0.391	1.49	0.407	1.46	0.381
1.47	0.618	1.43	0.611	1.47	0.625
1.51	0.755	1.47	0.752	1.50	0.750
1.50	0.897	1.47	0.908	1.50	0.910

Tabla S13. Datos experimentales de caudal alimentado curvas de rotura de CH₄ en zeolita MgX.

T=338 K		T=313 K		T=298 K	
Q (m ³ /s)·10 ⁶	% vol. CH ₄	Q (m ³ /s)·10 ⁶	% vol. CH ₄	Q (m ³ /s)·10 ⁶	% vol. CH ₄
1.51	0.093	1.49	0.104	1.49	0.112
1.49	0.194	1.49	0.199	1.47	0.200
1.47	0.387	1.48	0.394	1.47	0.391
1.47	0.617	1.45	0.612	1.45	0.618
1.49	0.751	1.50	0.733	1.48	0.754
1.49	0.907	1.48	0.904	1.48	0.897

Tabla S14. Datos experimentales de caudal alimentado curvas de rotura de CO en zeolita MgX.

T=338 K		T=313 K		T=298 K	
Q (m ³ /s)·10 ⁶	% vol. CO	Q (m ³ /s)·10 ⁶	% vol. CO	Q (m ³ /s)·10 ⁶	% vol. CO
1.52	0.102	1.43	0.108	1.47	0.125
1.53	0.217	1.40	0.193	1.48	0.217
1.38	0.358	1.41	0.394	1.34	0.372
1.54	0.612	1.39	0.596	1.67	0.681
1.48	0.753	1.42	0.744	1.47	0.761
1.47	0.896	1.38	0.902	1.39	0.901

Tabla S15. Datos experimentales de caudal alimentado curvas de rotura de CO₂ en zeolita MgX.

T=338 K		T=313 K		T=298 K	
Q (m ³ /s)·10 ⁶	% vol. CO ₂	Q (m ³ /s)·10 ⁶	% vol. CO ₂	Q (m ³ /s)·10 ⁶	% vol. CO ₂
1.52	0.103	1.51	0.105	1.52	0.130
1.50	0.194	1.52	0.201	1.48	0.192
1.49	0.402	1.47	0.410	1.49	0.403
1.51	0.604	1.50	0.607	1.50	0.600
1.52	0.759	1.55	0.765	1.54	0.752
1.52	0.901	1.49	0.901	1.52	0.910

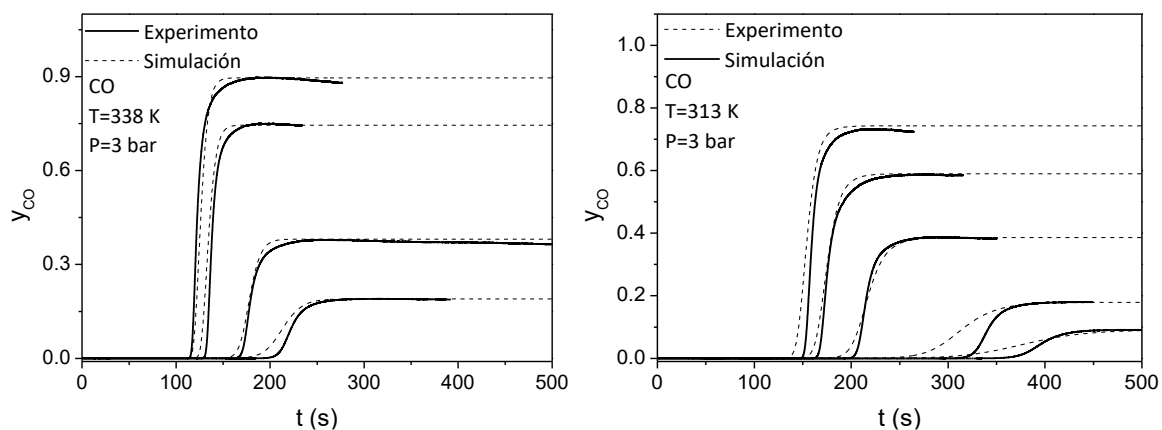


Figura S1. Curvas de rotura de CO en CaX simuladas con D_c/r_c^2 de pulsos de adsorción a a) 338 K y b) 313 K.

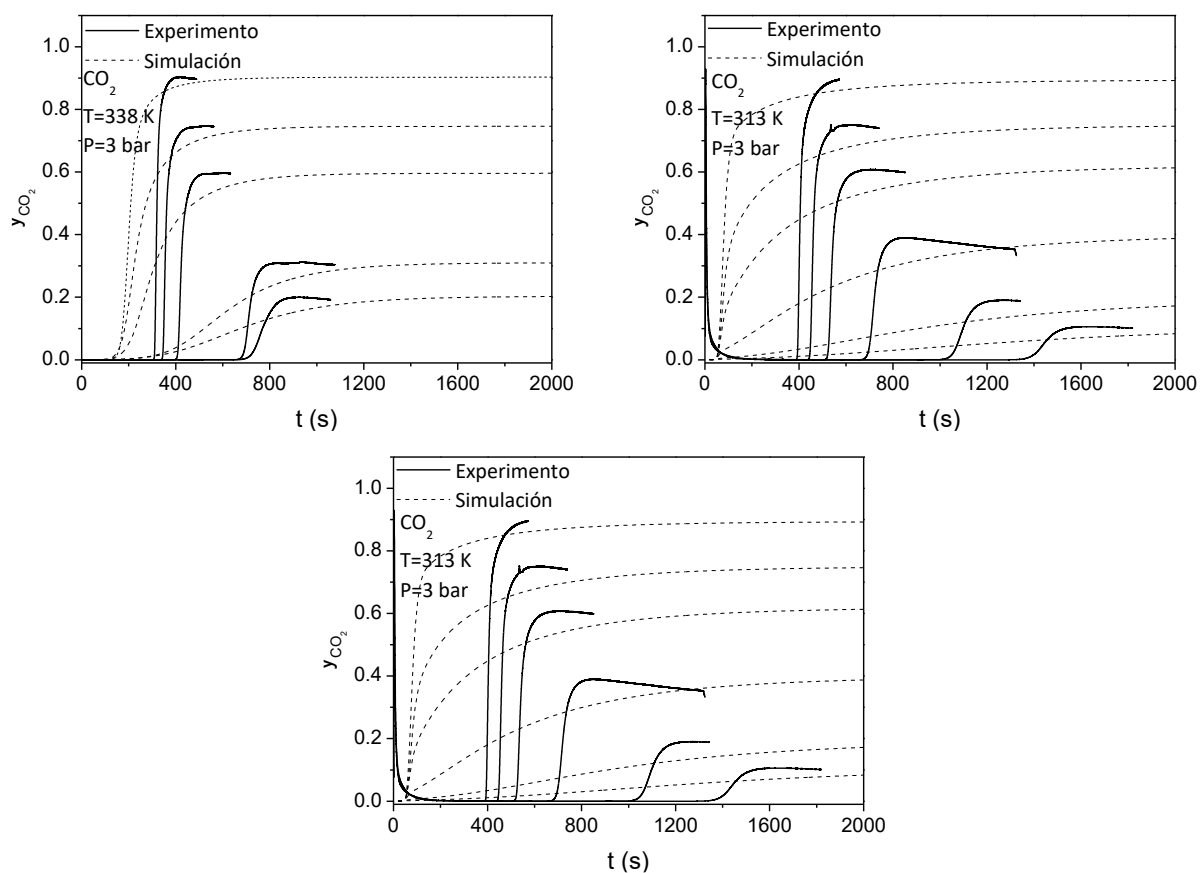


Figura S2. Curvas de rotura de CO₂ en CaX simuladas con D_c/r_c^2 de pulsos de adsorción a a) 338 K, b) 313 K y c) 298 K.

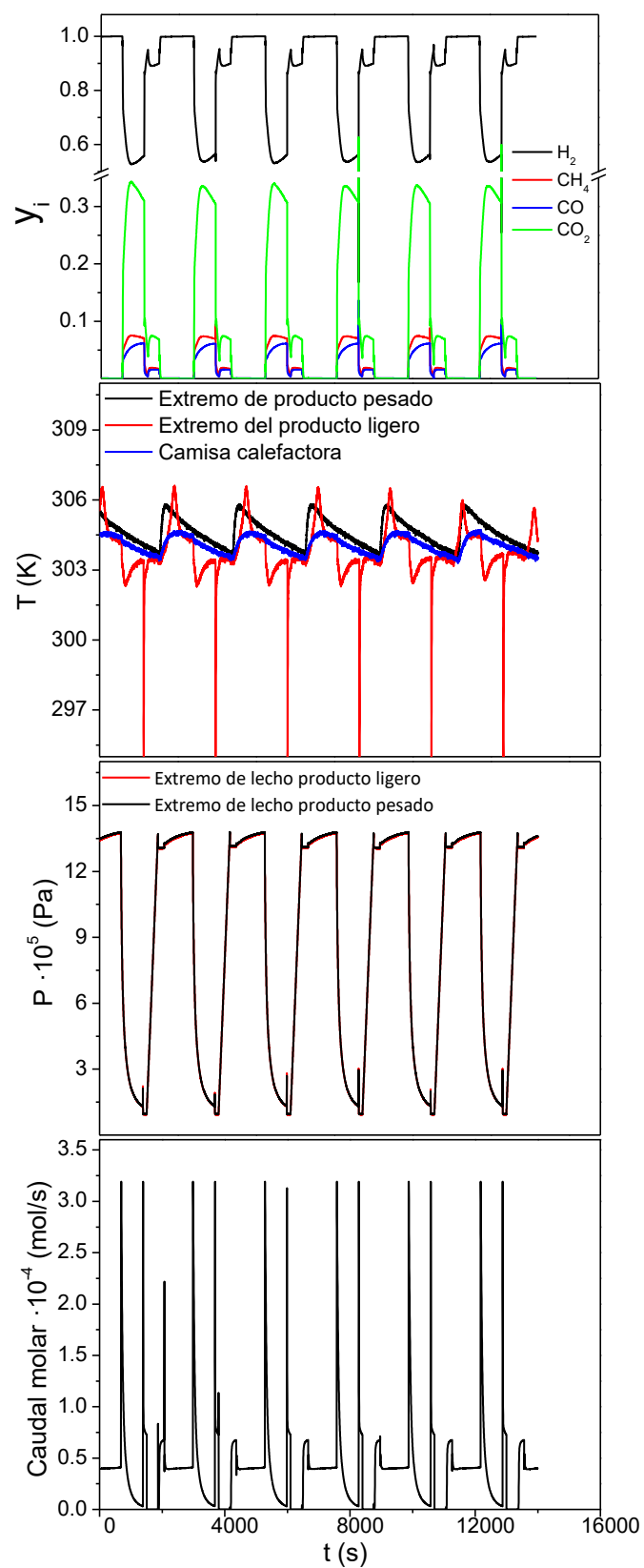


Figura S3. Variables registradas durante varios ciclos del experimento 2 con carbón activado BPL.

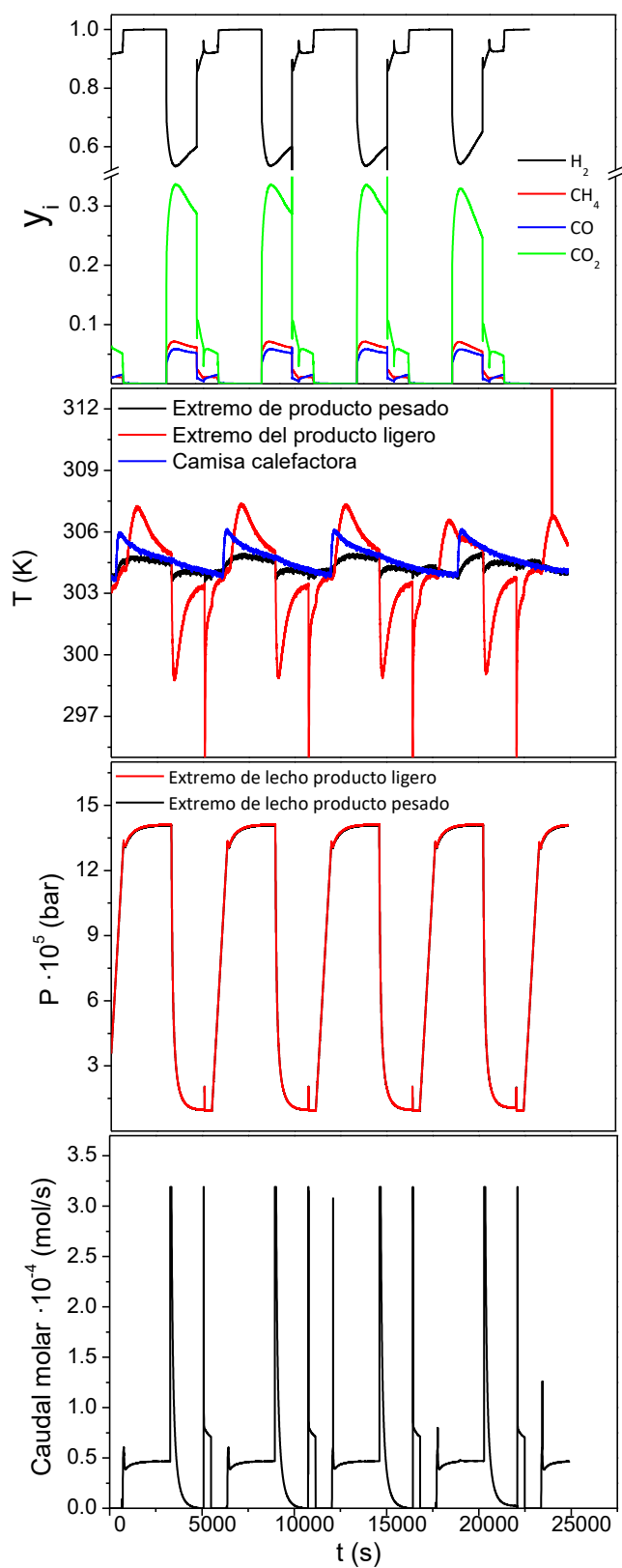


Figura S4. Variables registradas durante varios ciclos del experimento 3 con carbón activado BPL.

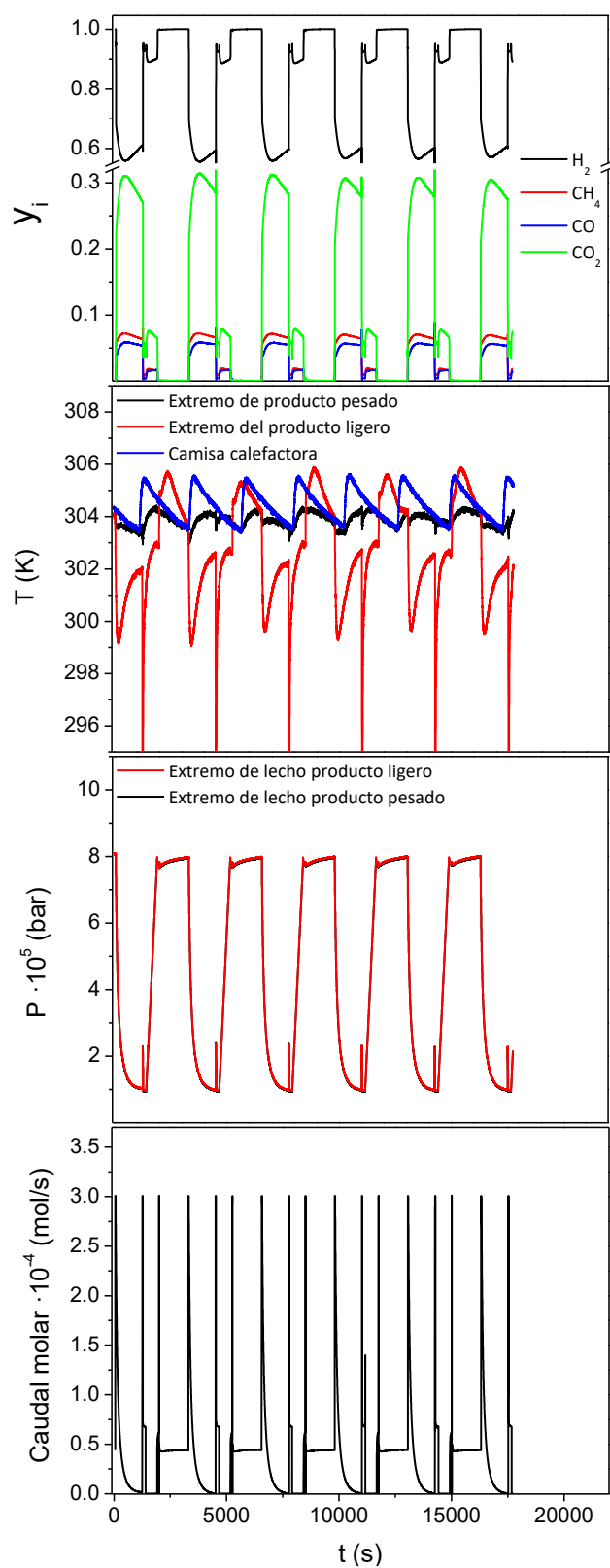


Figura S5. Variables registradas durante varios ciclos del experimento 4 con carbón activado BPL.

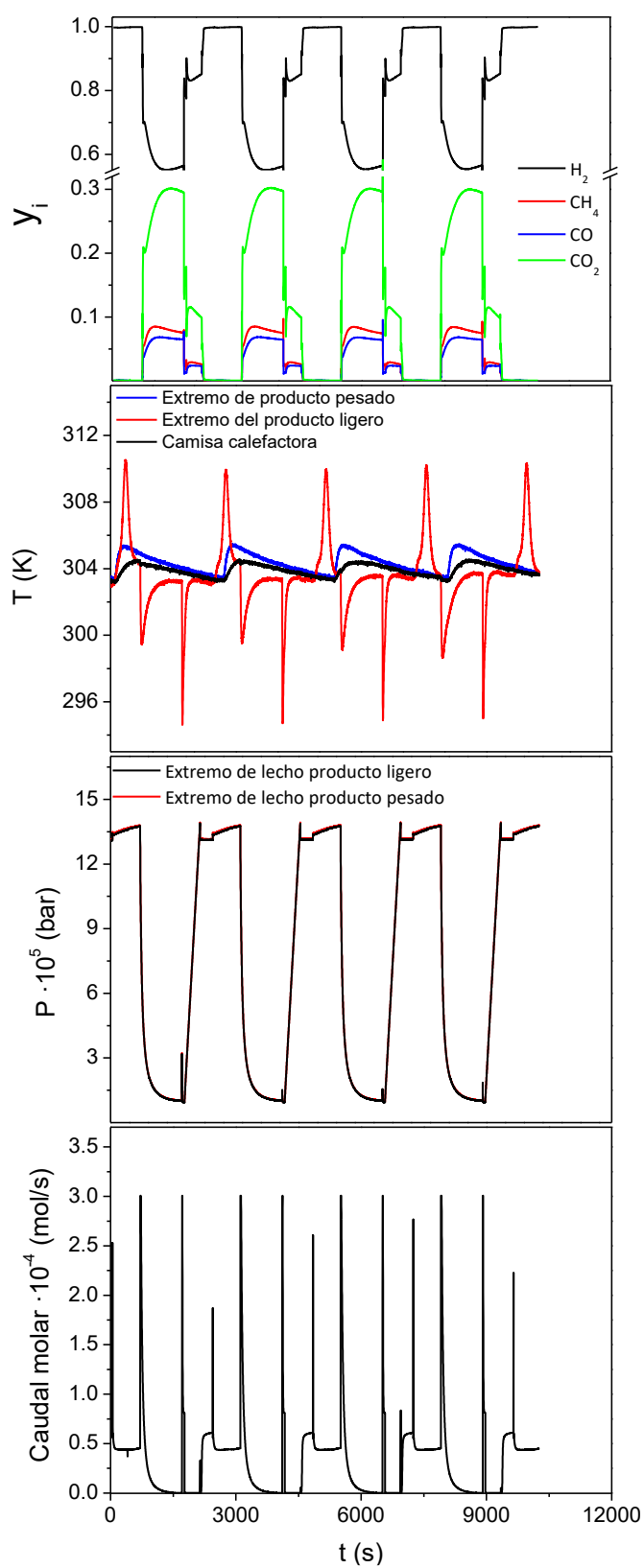


Figura S6. Variables registradas durante varios ciclos del experimento 1 con MOF UTSA-16.

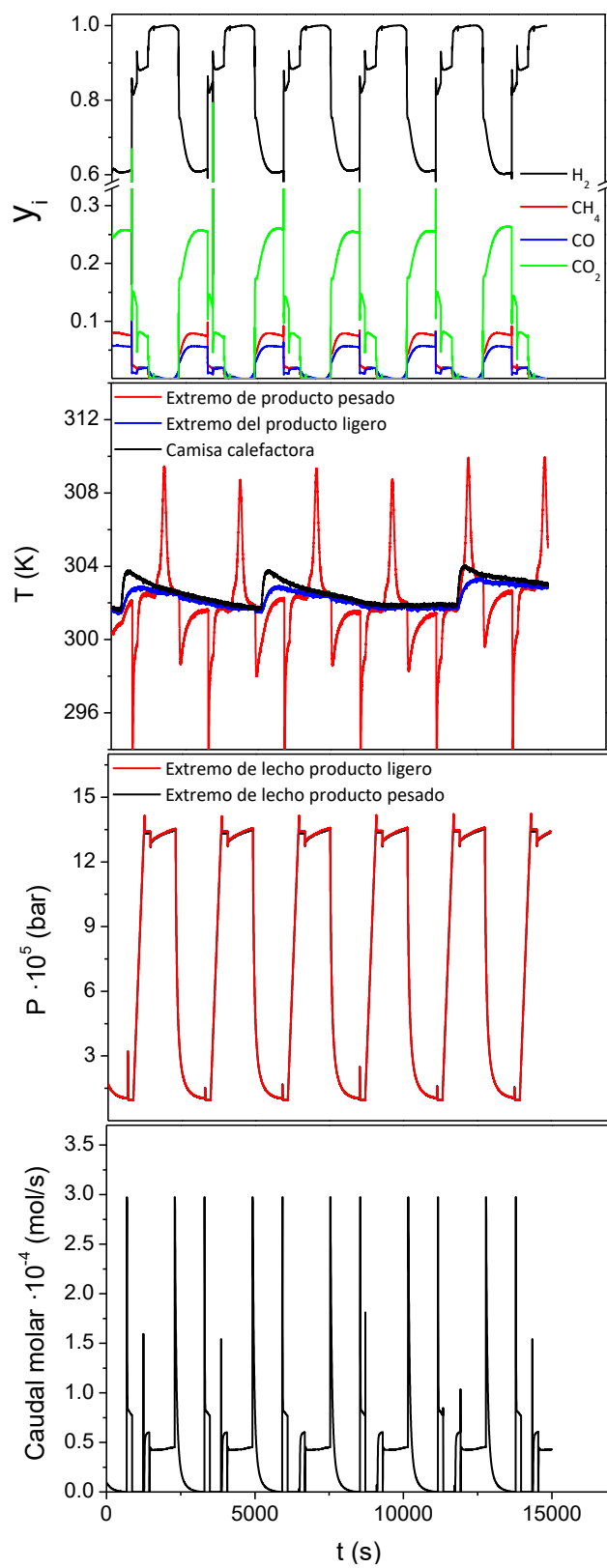


Figura S7. Variables registradas durante varios ciclos del experimento 2 con MOF UTSA-16.

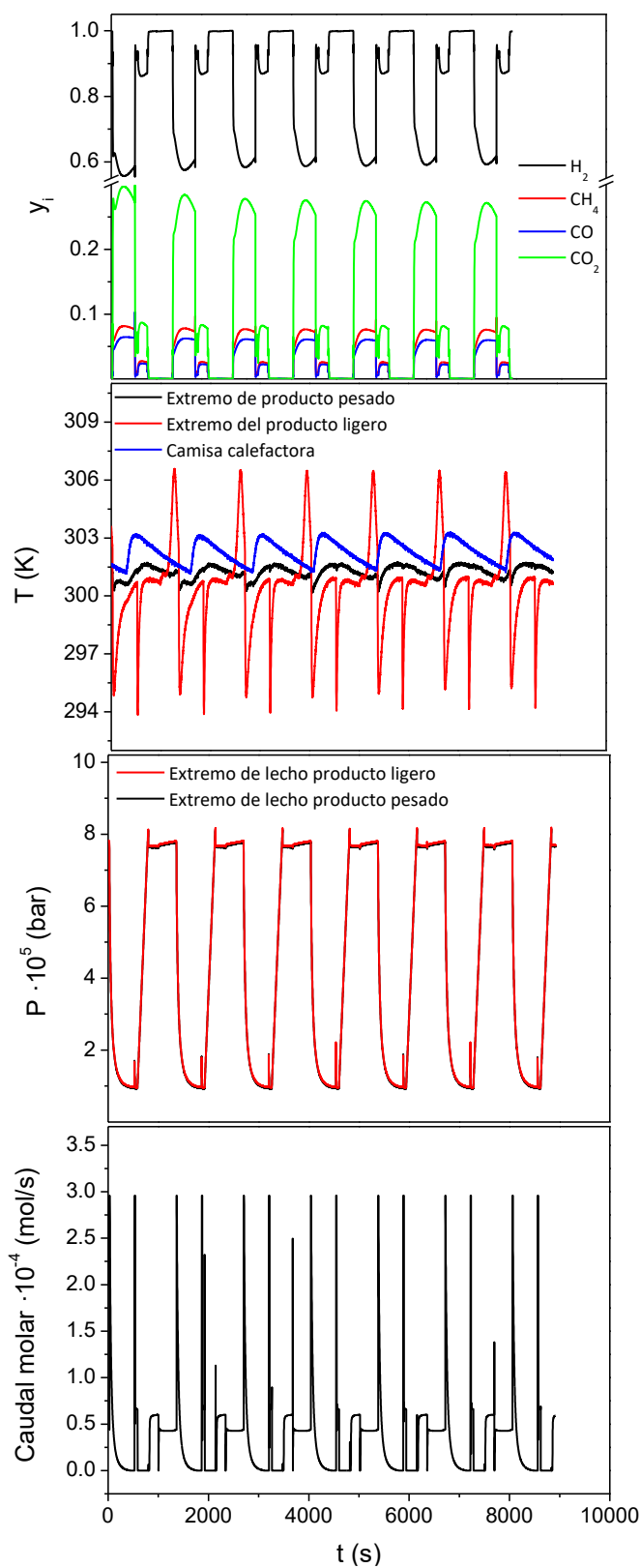


Figura S8. Variables registradas durante varios ciclos del experimento 1 con zeolita CaX.

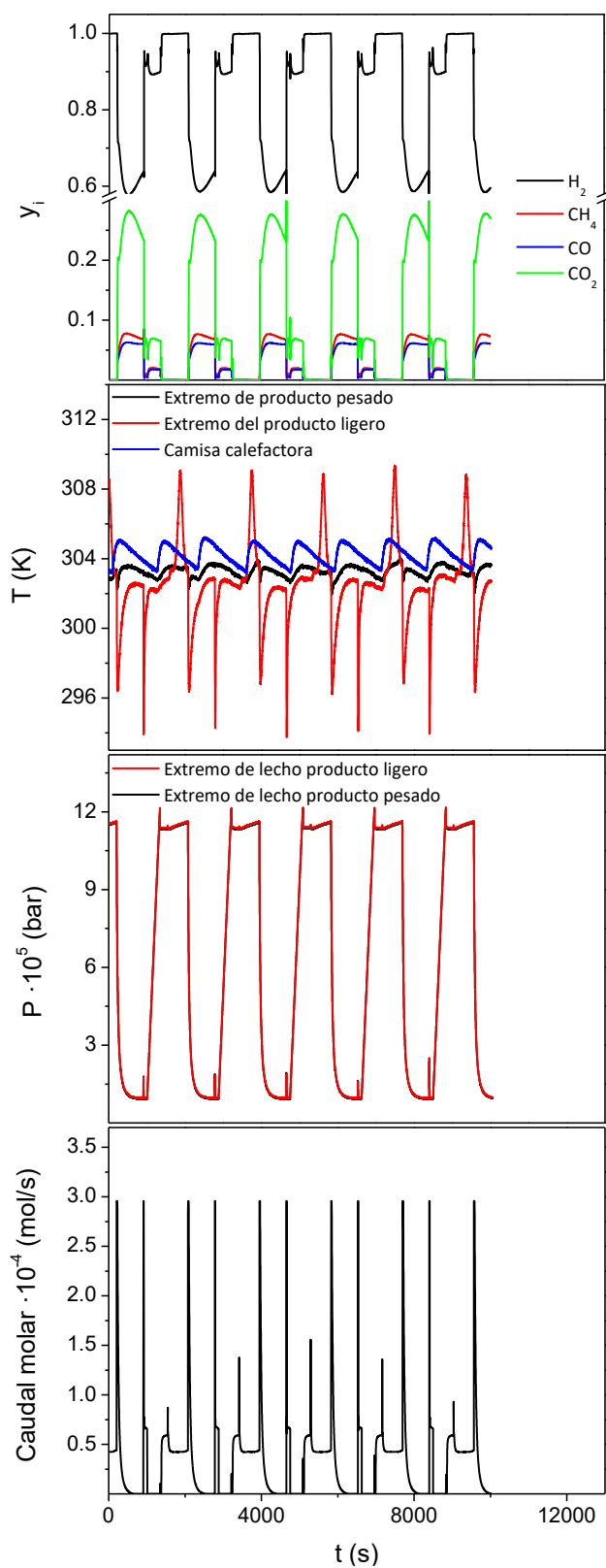


Figura S9. Variables registradas durante varios ciclos del experimento 2 con zeolita CaX.

